

535, 477

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 5 日 (05.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/065489 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 101/00, 株式会社内 Tokyo (JP). 千葉 郁華 (CHIBA, Ikuka) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 井上 正良 (INOUE, Masayoshi) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 小澤 水緒 (OZAWA, Mio) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 車 声雷 (CHE, Shenglei) [CN/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/017000
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-16741 2003 年 1 月 24 日 (24.01.2003) JP
- (74) 代理人: 大場 充 (OBA, Mitsuru); 〒101-0032 東京都 千代田区 岩本町 1 丁目 4 番 3 号 KMビル 8 階 大場国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): TDK 株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 1 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 板倉 圭助 (ITAKURA, Kelsuke) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 金田 功 (KANADA, Isao) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITE DEELECTRIC MATERIAL AND SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 複合誘電体材料および基板

(57) Abstract: The oxide of a transition metal element having at least two valences of less than four is allowed to be contained in spherical dielectric ceramic powder. A composite dielectric material using this dielectric ceramic powder can deliver a resistivity as high as at least  $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$  without compromise in dielectric characteristics.

(57) 要約: 球状の誘電体セラミックス粉末に、4より小さい価数を少なくとも2以上もつ遷移金属元素の酸化物が含有されるようにした。この誘電体セラミックス粉末を用いた複合誘電体材料によれば、良好な誘電特性を保ちつつ、電気抵抗率を  $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$  以上という高い値とすることが可能となる。

WO 2004/065489 A1

## 明 細 書

## 複合誘電体材料および基板

## 5 技術分野

本発明は、高周波帯域での使用に好適な複合誘電体材料および基板に関する。

## 背景技術

近年、通信情報の急増に伴い、通信機の小型化、軽量化および高速化が強く  
10 望まれている。特に、デジタル携帯電話等の携帯型端末や自動車電話による移動体通信ならびに衛星通信の分野では、使用される電波の周波数帯域はメガからギガHz帯（以下、「GHz帯」という）の高周波帯域のものとなっている。

使用される通信機器の急速な発展の中で、筐体および基板、電子素子の小型  
15 高密度実装化が図られている。しかしながら、高周波帯域に対応した通信機器の小型化、軽量化をより一層推進するためには、通信機器に使用される基板等の材料はGHz帯において高周波伝送特性が優れた（誘電損失が小さい）ものでなければならない。

ここで、誘電損失は周波数と基板の誘電率 $\epsilon$ と誘電正接（以下 $\tan \delta$ と記載する）の積に比例する。よって、誘電損失を小さくするためには基板の $\tan \delta$   
20  $\tan \delta$ を小さくしなければならない。また、基板中では電磁波の波長が $1/\sqrt{\epsilon}$ に短縮されるため、誘電率 $\epsilon$ が大きい程基板の小型化が可能である。

以上のことから高周波帯域で使用される小型の通信機器、電子機器、情報機器に用いる回路基板には、誘電率 $\epsilon$ が高く、かつ $\tan \delta$ が小さい材料特性が要求されている。

25 このような回路基板の材料としては、無機材料として誘電体セラミックス材料（以下、誘電体セラミックス材料を「誘電体材料」という）、有機材料としてフッ素樹脂等が用いられている。ところが、誘電体材料からなる基板は、誘電率 $\epsilon$ 、 $\tan \delta$ の特性は優れているが寸法精度、加工性に難点があり、脆いた

め欠けや割れが生じやすいという問題点があった。他方、樹脂等の有機材料からなる基板は、成形性及び加工性に優れ  $\tan \delta$  も小さいという利点はあるが、誘電率  $\epsilon$  が小さいという問題があった。このため、近年、両者の利点を有する基板を得るため、有機材料と無機材料の複合体として樹脂材料中に誘電体材料を混合してなる複合基板が提案されている（例えば特許第 2 6 1 7 6 3 9 号公報等参照）。

こうした複合基板の登場に伴い、樹脂材料に対する分散性、充填性に優れた誘電体材料が要求されている。ここで、分散性とは、誘電体粉末が樹脂材料中に分散する程度をいい、樹脂材料中に誘電体粉末がより均一に分散することが望ましい。また充填性とは、誘電体粉末が樹脂材料中に充填される量をいい、より多く樹脂材料中に充填されると誘電率を大きくすることができる。

樹脂材料に対する分散性、充填性を確保するための一つの要素として、粉末の粒径がある。例えば、沈殿法のように液相から製造された粉末は微細すぎて樹脂材料に対する分散性、充填性を確保することができない。また、いわゆる粉砕粉末は、原料を混合し、乾燥後仮焼きした後ボールミル等の粉砕装置によって粉砕し、さらに乾燥装置によって乾燥後、気流粉砕装置等の粉砕機によって微粉砕して得ることができる。しかしながら、粉砕粉末は粒子の形態が不定形となり、樹脂材料に対する分散性、充填性を確保することができない。つまり、樹脂材料に対する分散性、充填性を確保するための他の要素として、粒子の形態がある。この粒子の形態に着目した先行技術として、特開 2 0 0 2 - 1 5 8 1 3 5 号公報がある。特開 2 0 0 2 - 1 5 8 1 3 5 号公報では、形状（投影形状）が円、扁平円、または楕円形である誘電体を樹脂中に分散した複合誘電体材料およびこれを用いた電子部品が開示されている。より具体的には、特開 2 0 0 2 - 1 5 8 1 3 5 号公報には、投影形状が円である誘電体として平均粒径が  $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、球形度が  $0.9 \sim 1.0$  であるものを用いるとの記載がある。なお、本願明細書中において、粉末とは粒子の集合を意味しており、粒子の集合体として粉末と呼ぶのが適当と判断される場合には「粉末」といい、粉末を構成する単位としての「粒子」と呼ぶのが適当と判断される場合には粒

子ということにする。しかし、その基本単位が共通であるから、その実態に差異がない場合があることは言うまでもない。したがって、「粉末」および「粒子」のいずれの表現を用いることができる場合がある。

上記した特許第 2 6 1 7 6 3 9 号公報では、誘電体材料として高誘電率の酸化チタン粒子を選択し、この酸化チタン粒子の表面に無機水酸化物および／または無機酸化物からなる無機コーティングが施されている粒子を樹脂中に分散させることによって、樹脂材料に対する分散性を確保することを提案している。

しかしながら、特許第 2 6 1 7 6 3 9 号公報に記載の複合誘電体材料を用いて作製された基板は、高周波（特に、1 0 0 M H z 以上）帯域における  $\tan \delta$  が大きいという問題がある。今後も使用周波数帯はどんどん高周波帯域へ移行していくことを考慮すると、G H z 帯の高周波帯域においても、高い誘電率  $\epsilon$  および低い  $\tan \delta$ 、つまり高い Q 値（ここで、Q は  $\tan \delta$  の逆数であり、 $Q = 1 / \tan \delta$ ）を得ることができる複合誘電体材料が望まれる。

一方、上記した特開 2 0 0 2 - 1 5 8 1 3 5 号公報に記載の複合誘電体材料を用いた場合には、基板のパターンが複合誘電体材料を充填しにくい形状であっても、充填性がよいという利点がある。しかしながら、特開 2 0 0 2 - 1 5 8 1 3 5 号公報に記載の複合誘電体材料は、樹脂材料と誘電体材料の合計を 1 0 0 v o l % とした場合に、誘電体材料の含有量が 3 0 v o l % 以上になると、急激に電気抵抗率が低下してしまうという問題がある。複合誘電体材料を用いて基板を作製する際には、高い誘電率  $\epsilon$  および低い  $\tan \delta$ 、つまり高い Q 値が求められることは上述の通りである。そして、複合誘電体材料において高い誘電率  $\epsilon$  を得るためには、誘電体材料の含有量を少なくとも 3 0 v o l % 以上にする必要があるが、特開 2 0 0 2 - 1 5 8 1 3 5 号公報に記載の複合誘電体材料では、誘電率  $\epsilon$  を高めるために誘電体材料の含有量を増やすと電気抵抗率が低下してしまうのである。

そこで本発明は、高い誘電率  $\epsilon$ 、低い  $\tan \delta$  および高い電気抵抗率を兼ね備えた複合誘電体材料を提供することを課題とする。また本発明は、上記特性を兼ね備えるとともに、成形性及び加工性に優れ、小型機器への対応が容易な

複合誘電体材料およびこれを用いた基板を提供することを課題とする。

#### 発明の開示

上記課題を解決するために、本発明者が様々な検討を行ったところ、球状の誘電体セラミックス粉末に、複数の価数を有する遷移金属元素の酸化物を含有させることが、電気抵抗率を向上させる上で極めて有効であることを知見した。すなわち、本発明は、樹脂材料と、当該樹脂材料と混合される略球形の誘電体セラミックス粉末とを備えた複合誘電体材料であって、誘電体セラミックス粉末は  $BaO-R_2O_3-TiO_2$  系（ $R$ ：希土類元素、 $R_2O_3$ ：希土類元素の酸化物）であり、かつ、誘電体セラミックス粉末には、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物が含有されていることを特徴とする複合誘電体材料を提供する。

また、誘電体セラミックス粉末としては、例えば粒子の球状度が0.8～1のもの、望ましくは球状度が0.85～1のものをを用いることができる。

15 誘電体セラミックス粉末として  $BaO-R_2O_3-TiO_2$  系のものをを用いると、高周波における誘電率を向上させる上で有効である。ここで、誘電体セラミックス粉末が  $BaO-R_2O_3-TiO_2$  系である場合には、 $Ti$  の価数は4となる。 $Ti$  の酸化物は酸素空位が生じやすく、 $n$ 型半導体になりやすい。そこで、この空位を埋めやすい、価数の変動が可能な添加物を入れることにより、  
20 電気抵抗率を向上させることができる。この点に着目して、略球形の誘電体セラミックス粉末に、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物を含有させることにより、複合誘電体材料の電気抵抗率を向上させるというのが本願の特徴である。ここで、価数を複数とりうる元素を対象としているのは、こうした元素は酸化または還元の際に価数の変動が生じやすく、酸素空位を埋めやすいためである。  
25

4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素としては、例えば $Mn$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ が挙げられるが、なかでも、 $Mn$ および $Cr$ が好ましい。 $Mn$ は2～4、6、7という5つの価数

をとることができ、しかも、価数が2または3のときに安定な元素であるため、アクセプターとして有効に機能する。同様の理由で、2～4、6という4つの価数をとることができるCrも、略球形の誘電体セラミックス粉末に含有させるべき元素として好ましい。

- 5      ここで、誘電体セラミックス粉末の望ましい組成は、BaO : 6.67～21.67mol%、 $R_2O_3$  : 6.67～26.67mol%、 $TiO_2$  : 61.66～76.66mol%である。

- また、複合誘電体材料を作製する際に、誘電体セラミックス粉末の比表面積が $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下（0を含まず）と小さくなると電気抵抗率が減少してしまう。この不具合を解消すべく本発明者が検討を行ったところ、誘電体セラミックス粉末にMn酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物、Co酸化物、Ni酸化物およびCu酸化物から選択される少なくとも1種の酸化物を含有させることによって、誘電体セラミックス粉末の比表面積が小さい場合であっても電気抵抗率の低下を抑制することができることを知見した。すなわち、本発明は、樹脂材
- 10      料と、当該樹脂材料と混合される誘電体セラミックス粉末とを備えた複合誘電体材料であって、誘電体セラミックス粉末は、Mn酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物、Co酸化物、Ni酸化物およびCu酸化物から選択される少なくとも1種の酸化物（以下、Mn酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物、Co酸化物、Ni酸化物およびCu酸化物を総称して「Mn酸化物等」ということがある）を
- 15      含有し、かつ比表面積が $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下（0を含まず）であることを特徴とする複合誘電体材料を提供する。
- 20

- 上述した酸化物のなかでは、Mn酸化物が特に好ましい。複合誘電体材料中にMn酸化物を含有させる場合には、Mn酸化物の含有量をMnO換算で0.12wt%以下（0を含まず）とすることが望ましい。この範囲でMn酸化物
- 25      を含有させることによって、良好な誘電特性を保ちつつ、電気抵抗率を $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 以上、さらには $1.0 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ 以上という高い値とすることが可能となる。

Mn酸化物のより望ましい含有量は0.01～0.1wt%である。

また、本発明の複合誘電体材料において、誘電体セラミックス粉末を、その粒子の球状度が0.8～1であるものとするることにより、樹脂に対する誘電体セラミックス粉末の充填性が向上する。

- 本発明の複合誘電体材料において、誘電体セラミックス粉末の平均粒径が0.5～10  $\mu\text{m}$ であることが望ましい。

本発明の複合誘電体材料によれば、誘電率 $\epsilon$ が10以上（測定周波数：2 GHz）、かつQ値が300以上（測定周波数：2 GHz）という特性を得ることができる。

- さらに、本発明の複合誘電体材料では、樹脂材料と誘電体セラミックス粉末との合計を100 vol %としたとき、誘電体セラミックス粉末の含有量を40 vol %以上70 vol %以下とする。Mn酸化物等を誘電体セラミックス粉末に含有させることによって、誘電体セラミックス粉末の含有量が40 vol %以上となった際にも電気抵抗率の低下を抑制することができる。

- さらにまた、本発明の複合誘電体材料における樹脂材料としては、ポリビニルベンジルエーテル化合物が好ましい。ポリビニルベンジルエーテル化合物は、他の樹脂材料と比較して、誘電率 $\epsilon$ が低く、Q値が高いという優れた電気特性を有する（ $\epsilon = 2.5$ 、 $Q = 260$ ）。よって、本発明における樹脂材料としてポリビニルベンジルエーテル化合物を用いた場合には、誘電特性が良好な複合誘電体材料を得ることができる。

- また、本発明は、樹脂材料と、誘電体セラミックス粉末との混合物からなる基板であって、誘電体セラミックス粉末は略球形であり、樹脂材料と誘電体セラミックス粉末との合計を100 vol %としたとき、誘電体セラミックス粉末の含有量が40 vol %以上70 vol %以下であるとともに、複合誘電体材料の電気抵抗率は $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上であることを特徴とする基板を提供する。こうした特性を有する基板は、例えばMn酸化物等を含有する誘電体セラミックス粉末を樹脂と混合することによって得ることができる。

さらに本発明は、その表面に突起を有する基材と、当該突起が形成された基材を被覆する複合誘電体材料とからなる基板を提供することができる。この基

板において、複合誘電体材料は、樹脂材料と、この樹脂材料と混合される、 $Mn$  酸化物を含有しかつ略球形の誘電体セラミックス粉末とを含むものとして行うことができる。なお、略球形の誘電体セラミックス粉末としては、例えば球状度が 0.8～1 のものを用いることができる。

- 5 上述した本発明の基板は、電子部品用として用いることができ、特に GHz 帯で用いられる電子部品用基板として好適である。

本発明の基板は、誘電率  $\epsilon$  が 10 以上（測定周波数：2 GHz）、かつ Q 値が 300 以上（測定周波数：2 GHz）という特性を示す。

#### 10 図面の簡単な説明

- 第 1 図は球状粉末の製造工程を示すフローチャート、第 2 図は誘電体セラミックス量の変動に伴う電気抵抗率の変化を示すグラフ、第 3 図はポリビニルベンジルエーテル化合物の化学式を示す図、第 4 図は第 3 図の式 (1) で表される化合物の具体例を示す図、第 5 図は第 1 実験例（アニール温度：1100℃）で添加した添加剤の種類、第 1 実験例で得られた複合誘電体材料の誘電特性等を示す図表、第 6 図は第 1 実験例（アニール温度：1150℃）で添加した添加剤の種類、第 1 実験例で得られた複合誘電体材料の誘電特性等を示す図表、第 7 図は第 2 実験例で作製した複合誘電体材料の電気抵抗率を示すグラフ、第 8 図 (a) は第 2 実験例で作製した複合誘電体材料の誘電率  $\epsilon$  (2 GHz) を示すグラフ、第 8 図 (b) は第 2 実験例で作製した複合誘電体材料の Q 値を示すグラフ、第 9 図 (a) は仮焼粗粉碎粉末の粒度分布を示すグラフ、第 9 図 (b) は微粉碎粉末の粒度分布を示すグラフ、第 9 図 (c) はスプレー顆粒の粒度分布を示すグラフ、第 10 図 (a) は熔融粉末の粒度分布を示すグラフ、第 10 図 (b) は解砕粉末の粒度分布を示すグラフ、第 11 図は第 2 実験例（アニール温度：1100℃）における  $MnCO_3$  の添加量に伴う誘電特性および電気抵抗率の変動を示す図表、第 12 図は第 2 実験例（アニール温度：1150℃）における  $MnCO_3$  の添加量に伴う誘電特性および電気抵抗率の変動を示す図表、第 13 図は第 3 実験例で用いた誘電体セラミックス粉末の組成および比表



面積、第 3 実験例で作製した複合誘電体材料の電気抵抗率等を示す図表、第 1  
4 図は比表面積と電気抵抗率の関係を示すグラフ、第 1 5 図 (a) は破碎粉末  
を用いた基板の断面を模式的に示す図、第 1 5 図 (b) は球状粉末を用いた基  
5 板の断面を模式的に示す図、第 1 6 図は第 4 実験例で作製した基板の誘電特性  
および絶縁抵抗を示す図表である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態について説明する。

本発明の複合誘電体材料は、樹脂材料と混合される略球形の誘電体セラミッ  
10 クス粉末に、4 より小さい価数のイオンが少なくとも 2 以上の価数状態をもつ  
遷移金属元素の酸化物が含有されていることを一つの特徴としている。

誘電体セラミックス粉末としては、例えば、チタン酸バリウム系、チタン酸  
鉛系、チタン酸ストロンチウム系、二酸化チタン系の酸化物を挙げることがで  
きる。なかでも、チタン酸バリウム系の誘電体セラミックス粉末が好ましい。  
15 特に、 $BaO-R_2O_3-TiO_2$ 系 ( $R$ : 希土類元素、 $R_2O_3$ : 希土類元素の  
酸化物) でタングステンブロンズ構造を示す常誘電体セラミックス粉末は、高  
周波で良好な誘電体特性を示すため好ましい。ここで、希土類元素  $R$  とは、 $Y$ ,  
 $La$ ,  $Ce$ ,  $Pr$ ,  $Nd$ ,  $Pm$ ,  $Sm$ ,  $Eu$ ,  $Gd$ ,  $Tb$ ,  $Dy$ ,  $Ho$ ,  $Er$ ,  
 $Tm$ ,  $Yb$  および  $Lu$ ) から選択される少なくとも 1 種の元素である。なかで  
20 も、 $Nd$  は資源的に豊富で比較的安価であることから、希土類元素  $R$  としての  
主成分を  $Nd$  とすることが好ましい。

誘電体セラミックス粉末として  $BaO-R_2O_3-TiO_2$  系のものを用いる  
場合には、最終組成で  $BaO$ : 6.67~21.67mol%、 $R_2O_3$ : 6.  
67~26.67mol%、 $TiO_2$ : 61.66~76.66mol%、とな  
25 るように配合することが望ましい。また、 $BaO-R_2O_3-TiO_2$  系の組成に、  
適宜  $Bi$ ,  $Zr$ ,  $Ta$ ,  $Ge$ ,  $Li$ ,  $B$ ,  $Mg$  等の酸化物を加えてもよい。 $Bi$   
を添加することにより、温度特性が改善されるとともに誘電率  $\epsilon$  が向上する。  
また、 $Zr$ ,  $Ta$ ,  $Ge$ ,  $Li$ ,  $B$ ,  $Mg$  は温度特性を改善する上で有効であ

る。

次に、誘電体セラミックス粉末に含有される、特有の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物について説明する。このような遷移金属元素の酸化物としては、例えばMn酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物、Co酸化物、Ni酸化物およびCu酸化物等が挙げられる。以下に示すように、Mn、Cr、Fe、Co、NiおよびCuはいずれも複数の価数を取りうる元素である。つまり、これらの元素はいずれも4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ。

$\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$   
 $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$   
 $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$   
 $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$   
 $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$

Mn等の元素は、酸化物または炭酸塩粉末として準備される。後述するように、Mn等の元素は、母材となる誘電体セラミックス粉末を球状化する前に添加されるが、母材が酸化物であるため、Mn等の元素も熔融時に酸化してしまう。よって、Mn等の元素は最終的に酸化物として、誘電体セラミックス粉末に含有されることとなる。

複合誘電体材料におけるMn酸化物の含有量はMnO換算で0.12wt%以下（0を含まず）とする。同様に、Cr酸化物の含有量、Fe酸化物の含有量、Co酸化物の含有量、Ni酸化物の含有量、およびCu酸化物の含有量はそれぞれ以下のように設定すればよい。

Cr酸化物の含有量： $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 換算で0.12wt%以下（0を含まず）  
 Fe酸化物の含有量： $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算で0.12wt%以下（0を含まず）  
 Co酸化物の含有量： $\text{Co}_3\text{O}_4$ 換算で0.12wt%以下（0を含まず）  
 Ni酸化物の含有量：NiO換算で0.12wt%以下（0を含まず）  
 Cu酸化物の含有量：CuO換算で0.12wt%以下（0を含まず）

この範囲でMn酸化物等を含有させることで、高い誘電特性を維持しつつ、

電気抵抗率を向上させることができる。特に、複合誘電体材料中におけるMn酸化物等の含有量を0.01～0.1wt%以下とした場合には、複合誘電体材料の電気抵抗率を $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上とすることができる。なお、このMn酸化物等の含有量は、焼成後のMn、Cr等の含有量から求められる換算値である。

Mn酸化物等を含有する本発明の誘電体セラミックス粉末は、粒子の球状度が0.8～1と真球に近い形状を有する。以下、第1図を用いて、こうした球状の誘電体セラミックス粉末を得るのに好適な方法について説明する。なお、本発明において、以下に説明する方法以外の方法を用いて球状の誘電体セラミックス粉末を得ることももちろん可能である。

第1図は、本発明に係る球状の誘電体セラミックス粉末の製造工程を示すフローチャートである。

第1図に示すように、本実施の形態では、秤量工程（ステップS101）、混合・乾燥工程（ステップS103）、仮焼成工程（ステップS105）、微粉砕工程（ステップS107）、スラリー化工程（ステップS109）、造粒・球状化工程（ステップS111）、アニール工程（ステップS113）および凝集解砕工程（ステップS115）を経ることによって、遷移金属元素の酸化物を含有する球状の誘電体セラミックス粉末が作製される。以下、各工程について詳述する。

まず、秤量工程（ステップS101）において、原料粉末を秤量する。例えば、 $\text{BaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系の組成を有し、かつMn酸化物を含有する誘電体セラミックス粉末を最終的に得たい場合には、原料粉末としてBaO、R化合物（例えば $2\text{Nd}(\text{OH})_3$ ）、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$ をそれぞれ秤量する。

続く混合・乾燥工程（ステップS103）では、秤量工程（ステップS101）で秤量した各原料粉末に分散剤を添加し、ボールミル等を用いて混合する。なお、分散剤の添加量は、出発原料粉末の合計量に対し、固形分で0.1～0.3wt%程度とすればよい。分散剤が添加された混合物をバット等に載置し、10～40時間ほど乾燥させた後、仮焼成工程（ステップS105）に進む。

仮焼成工程（ステップS105）では、分散剤が添加された混合材料を1100～1400℃で1～5時間程度焼成する。仮焼成された混合材料は、微粉碎工程（ステップS107）で平均粒径が0.8～1.2 $\mu$ mになるまで微粉碎される。なお、微粉碎の際にも、ボールミルを用いることができる。

- 5     スラリー化工程（ステップS109）では、微粉碎された混合材料に分散媒を固形分で0.1～0.3wt%程度添加した後に、ボールミルまたはアトライタ等の混合機を用いて混合することでスラリーが作製される。分散媒として水を用いることができるが、出発原料粉末の分散性を向上するために分散剤を添加することが推奨される。出発原料粉末同士を機械的に結合するための結合剤、例えばPVA（ポリビニルアルコール）を添加することもできる。

- 10     続く造粒・球状化工程（ステップS111）では、スプレー・ノズルを用いた噴霧造粒法を用いて顆粒粉末が作製され、これをバーナ炉で熔融することによって球状粉末が作製される。すなわち、まず、スラリー化工程（ステップS109）で作製したスラリー（出発原料粉末を含むスラリー）をスプレー・ノズルまたは回転ディスク等により噴霧して液滴を形成する。ここで、スプレー・ノズルは、上記のスラリーと圧縮気体とを噴霧するためのものであり、2流体ノズル、あるいは4流体ノズルを用いることができる。圧縮気体とともにスプレー・ノズルから吐出されたスラリーは微粒化されて噴霧を形成する。噴霧中の液滴の粒径は、スラリー流量と圧縮気体の圧力の比率により制御することができる。液滴の粒径を制御することにより、最終的に得られる顆粒粉末の粒径を制御することができる。噴霧状態のスラリーが自由落下する過程で水分を乾燥するための熱を与えることにより、液体成分を乾燥、除去した粉末を得ることができる。この熱は、スプレー・ノズルから吐出する気体を加熱気体とする、あるいは噴霧雰囲気に加熱気体を供給することにより与えることができる。乾燥のためには、100℃以上の加熱気体を用いればよい。スプレー・ノズルによる噴霧および乾燥の工程は、所定のチャンバ内で行われる。スプレー・ノズルを用いた噴霧造粒法により得られる粉体は、通常、顆粒粉末である。この顆粒粉末の粒径は、前述のように、スラリーと圧縮気体との比率によって制御す
- 15
- 20
- 25

ることができる。スラリー同士を衝突させることにより小さな液滴を作製することもできる。

以上のようにして得られた顆粒粉末を燃焼炎中に供給する。

- 供給された顆粒粉末は、燃焼炎中に所定時間だけ滞留する。滞留中に顆粒粉末は、熱処理される。具体的には、顆粒粉末が熔融し、球状粒子を構成する。
- 5 顆粒粉末が2種類以上の元素の粒子から構成される場合には、熔融時に反応することにより最終的に得たい誘電体材料、例えばMn酸化物等を含有する誘電体材料を構成する。なお、燃焼炎中に供給される顆粒粉末は、乾式状態で供給することもできるが、当該顆粒粉末を含むスラリーとして湿式状態で供給する
- 10 こともできる。

- 燃焼炎を得るための燃焼ガスは、特に制限されない。LPG、水素、アセチレン等公知の燃焼ガスを用いることができる。本発明では、酸化物を処理するため、燃焼炎酸化度を制御する必要がある、燃焼ガスに対して適当な量の酸素を供給することが望まれる。LPGを燃焼ガスとして用いる場合にはLPG供給量の5倍の酸素を、アセチレンを燃焼ガスとして用いる場合にはアセチレン供給量の2.5倍の酸素を、また水素を燃焼ガスとして用いる場合には水素供給量の0.5倍の酸素を供給すると等量となる。この値を基準として酸素供給量を適宜設定することにより、燃焼炎の酸化度を制御することができる。これら燃焼ガスの流量は、バーナのサイズに応じて適宜定めればよい。
- 15

- 20 燃焼炎の温度は、燃焼ガスの種類、量、酸素との比率、顆粒粉末の供給量等によって変動する。LPGを用いる場合には約2100℃まで、アセチレンを用いる場合には約2600℃までの温度を得ることができる。

- 燃焼炎に対する顆粒粉末の供給の手法は、顆粒粉末が燃焼炎内に入る限り制限はない。しかし、バーナから炎の軸に沿って供給することが望ましい。燃焼炎内を顆粒粉末が通過する時間をより長くするためである。したがって、燃焼炎下部に達する前に顆粒粉末が燃焼炎の外に漏洩しないように制御することが望ましい。
- 25

顆粒粉末の供給は、酸素等のキャリア・ガスを用いて行われるが、流動性の

良好な顆粒粉末を用いていることで、キャリア・ガスによる搬送性が高まる。ちなみに、粉碎粉末をキャリア・ガスにて搬送しようとする、と、粉碎粉末は不規則形状をなし、かつ粒度分布も大きいので、流動性が劣り、搬送性が悪い。

また、当然のことではあるが、顆粒粉末の供給量を増加させるためには、キャリア・ガス量を増加する必要がある。キャリア・ガスに酸素を用いる場合は、  
5 支燃ガスである酸素の量を減少させ、キャリア・ガスと支燃ガスとの混合比率を調整する必要がある。

造粒・球状化工程（ステップS 1 1 1）を経た後、アニール工程（ステップS 1 1 3）に進む。アニール工程（ステップS 1 1 3）では、球状の顆粒粉末は、熱処理温度1 0 0 0～1 3 0 0℃で約2～5時間、保持される。このアニール工程（ステップS 1 1 3）により、造粒・球状化工程（ステップS 1 1 1）  
10 においてアモルファス状になった球状の顆粒粉末が再結晶化される。なお、熱処理雰囲気は、例えば大気中とすることができる。

また、上記した造粒・球状化工程（ステップS 1 1 1）における熔融で、粉末同士が反応して部分的にくっついてしまうことがある。このくっつきを解消するために行われるのが、凝集解砕工程（ステップS 1 1 5）である。凝集解砕工程（ステップS 1 1 5）では、ボールミル等を使用して、部分的に付着した粉同士の解砕を行う。  
15

以上のステップS 1 0 1～ステップS 1 1 5を経ることにより得られる球状粉末の平均粒径は、0. 1～5 0  $\mu\text{m}$ 程度であり、特に0. 5～1 0  $\mu\text{m}$ 程度の粒子を得ることが可能である（平均粒径の測定には、日本精機（株）製マイクロトラックを使用。後述の実施例も同様）。  
20

誘電体セラミックス粉末と樹脂とを混合して複合誘電体材料を得る場合には、誘電体セラミックス粉末の平均粒径は、0. 5～1 0  $\mu\text{m}$ とする。誘電体セラミックス粉末の平均粒径が0. 5  $\mu\text{m}$ 未満になると、高い誘電体特性、具体的には2 G H zにおいて8以上、さらには1 0以上の誘電率 $\epsilon$ を得ることが困難である。また、誘電体セラミックス粉末の平均粒径が0. 5  $\mu\text{m}$ 未満と小さい場合には、樹脂との混練がしにくいという不都合も生じ、誘電体セラミックス  
25

粉末の粒子が凝集して不均一な混合体となるなど、取り扱いが困難となる。

一方、誘電体セラミックス粉末の平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、誘電体特性は良好であるものの、基板のパターンが作製し難く、厚さの薄い平滑な基板を得にくいという問題が生じる。よって、誘電体セラミックス粉末の平均粒径は、 $0.5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ とする。誘電体セラミックス粉末の望ましい平均粒径は $1\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに望ましい平均粒径は $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ である。誘電体セラミックス粉末の平均粒径を $0.5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ とすることによって、 $2\text{GHz}$ という高い周波数帯域においても、 $10$ 以上の誘電率 $\epsilon$ および $300$ 以上の $Q$ 値を得ることが可能となる。

また上述した方法によれば、粒子の球状度が $0.8\sim 1$ である誘電体セラミックス粉末を得ることができる。また、球状度が $0.85\sim 1$ 、さらには $0.9\sim 1$ である誘電体セラミックス粉末を得ることもできる。球状度が $0.8$ 以上である誘電体セラミックス粉末を用いた場合には、樹脂材料に対して均一に分散しやすくなる。

ここで「球状」とは、表面が平滑な完全な球状のほか、極めて真球に近い多面体を含む。具体的には、Wulff モデルで表されるような安定な結晶面で囲まれた等方的な対称性を有し、かつ球状度が $1$ に近い多面体粒子も含まれる。また、微小な凹凸が表面に形成されている粒子、あるいは楕円状の断面を有する粒子であっても、球状度が $0.8\sim 1$ の範囲にあれば、本発明で言う球状に該当する。ここで「球状度」とは、Wadell の実用球状度、すなわち粒子の投射面積に等しい円の直径と粒子の投射像に外接する最小円の直径の比である。

なお、本発明においては、 $2$ 以上の粒子が融着している場合には、それぞれの粒子を $1$ つの粒子とみなして球状度を算出することとする。粒子に突起がある場合についても同様である。また、原料粉末としての $\text{BaO}$ 、 $\text{R}$ 化合物（例えば $2\text{Nd}(\text{OH})_3$ ）、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$ を、混合・乾燥工程（ステップ $S103$ ）で混合する例を上述したが、最終的に $\text{Mn}$ 酸化物となる $\text{MnCO}_3$ の添加のタイミングはこれに限られるものではない。つまり、造粒・球状化工程（ステップ $S111$ ）に先だって、 $\text{MnCO}_3$ が添加されていればよい。例えば

微粉碎工程（ステップS107）で添加することも可能である。

本発明の複合誘電体材料において、誘電体セラミックス粉末と樹脂との合計を100vol%としたとき、誘電体セラミックス粉末の含有量は40vol%以上70vol%以下とする。誘電体セラミックス粉末の量が40vol%未満になる（樹脂の量が60vol%を超える）と誘電体セラミックス粉末の充填性が悪くなり、誘電率 $\epsilon$ が低下してしまう。つまり、誘電体セラミックス粉末を含有する効果があまりみられない。一方、誘電体セラミックス粉末の量が70vol%を超える（樹脂の量が30vol%未満になる）と、プレス成形の際、流動性が非常に悪くなり、緻密な成形物が得られなくなる。その結果、水等の侵入が容易になり電気特性の劣化につながる。また、誘電体セラミックス粉末を添加しない場合に比べて、Q値が大きく低下することもある。よって、誘電体セラミックス粉末の含有量は40vol%以上70vol%以下とする。望ましい誘電体セラミックス粉末の含有量は40～65vol%、さらに望ましい誘電体セラミックス粉末の含有量は45～60vol%である。但し、誘電体セラミックス粉末の最適含有量は基板パターンの形状に応じて変動するものであり、基板パターンの形状が比較的微細なものである場合には、望ましい誘電体セラミックス粉末の含有量は45～55vol%程度である。

上述の通り、本発明の誘電体セラミックス粉末は球状であるため、誘電体セラミックス粉末の含有量を40vol%以上、さらには50vol%以上とした場合であっても樹脂材料への分散性が良好であり、樹脂材料の流動性を損なうことなく充填することができる。よって、本発明の誘電体セラミックス粉末を樹脂材料と混合し、この混合物を用いて基板を作製した場合には、粉碎粉末を用いた場合と比較して誘電体セラミックス粉末の充填量を向上させることができ、その結果として高い誘電率 $\epsilon$ を有する基板を得ることが可能となる。

これに対し、球状ではない誘電体セラミックス粉末、例えば従来の方法で作製した粉碎粉末を用いた場合には、基板中における誘電体セラミックス粉末の含有量が40vol%程度になると樹脂材料の流動性が損なわれてしまい、基板中における誘電体セラミックス粉末の含有量を45vol%以上とすること



は非常に困難である。仮に、45 vol %以上充填できたとしても、基板作製の際に誘電体セラミックス粉末がパターンエッジ等に入り込むことが困難となり、結果として部分的に空隙が生じた強度の弱い基板となってしまう。

次に、誘電体セラミックス粉末中に、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物、例えばMn酸化物等を含有させることによる利点を示す。

第2図は、誘電体セラミックス量の変動に伴う電気抵抗率の変化を示す図である。なお、第2図中、球状粉末(MnOあり)の最終組成は16.596 BaO-38.863 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-41.702 TiO<sub>2</sub>-2.751 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.088 MnO (wt %)である。また、球状粉末(MnOなし)の最終組成は18.932 BaO-41.188 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-39.88 TiO<sub>2</sub> (wt %)である。

第2図に示すように、最終組成にMn酸化物を含有しない球状粉末については、誘電体セラミックス量が30 vol %以下と、少量の場合には $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 以上の高い誘電率 $\epsilon$ を示す。ところが誘電体セラミックス粉末の含有量が40 vol %以上になると、電気抵抗率は $1.0 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ 近辺まで低下してしまう。これに対し、最終組成にMn酸化物を含有する球状粉末については、誘電体セラミックス粉末の含有量が50 vol %の場合であっても、高い電気抵抗率を維持することができる。以上の結果から、最終組成にMn酸化物を含有する球状粉末は、誘電体セラミックス粉末の含有量を40 vol %以上とした場合（つまり、誘電体セラミックス粉末の含有量を、高い誘電率 $\epsilon$ を得るために必要とされる量とした場合）であっても、 $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 以上、さらには $1.0 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ 以上の電気抵抗率を維持することが可能となることがわかる。なお、第2図では、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物として、Mn酸化物を用いた場合を例にして説明したが、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ他の遷移金属元素、例えばCr酸化物、Fe酸化物、Co酸化物、Ni酸化物、Cu酸化物等を用いた場合であっても、同様の効果を得る

ことができる。

以上、誘電体セラミックス粉末と球状粉末を用いる場合について説明したが、Mn 酸化物等を含有させることによる電気抵抗率の向上は、誘電体セラミックス粉末の比表面積が  $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$  以下である場合に顕著である。誘電体セラミックス粉末の比表面積が減少するにつれて、電気抵抗率が低下する傾向があるが、誘電体セラミックス粉末に本願が推奨するMn 酸化物を所定量含有させることで、誘電体セラミックス粉末の比表面積が  $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$  以下、さらには  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の場合であっても、 $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$  以上の電気抵抗率を得ることができる。

次に、本発明の複合誘電体材料における樹脂材料について説明する。樹脂材料としては有機高分子樹脂が望ましい。有機高分子樹脂としては、重量平均絶対分子量が 1000 以上の 1 種または 2 種以上の樹脂で構成される樹脂組成物であって、炭素原子と水素原子の原子数の和が 99% 以上からなり、かつ樹脂分子間の一部またはすべてが相互に化学的結合している耐熱性低誘電性高分子材料であることが好ましい。このような構成を有する有機高分子樹脂を用いることによって、高周波数帯域において、高い誘電率  $\epsilon$  および高い Q 値を有する複合誘電体材料を得ることができる。

上記のように、重量平均絶対分子量が 1000 以上の樹脂組成物の耐熱性低誘電性高分子材料を用いるのは、十分な強度、金属との密着性、および耐熱性を得るためである。重量平均絶対分子量が 1000 より小さいと、機械的物性、耐熱性が不足してしまう。

また、炭素と水素の原子数の和を 99% 以上とするのは、存在する化学的結合を非極性結合とするためであり、これにより高い Q 値が得られやすくなる。一方、炭素と水素の原子数の和が 99% より少ない場合、特に酸素原子や、窒素原子等の有極性分子を形成する原子数が 1% より多く含まれる場合には、Q 値が小さくなってしまう。

特に好ましい重量平均絶対分子量は 3000 以上、さらに好ましくは 5000 以上である。このときの重量平均絶対分子量の上限に特に制限はないが、通

常 1000 万程度である。

上記の有機高分子樹脂の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ 4-メチルペンテン等の非極性  $\alpha$ -オレフィンの単独ないし共重合体 [以下、(共) 重合体ともいう]、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、ヘキサジエン、ヘプタジエン、オクタジエン、フェニルブタジエン、ジフェニルブタジエン等の共役ジエンの各単量体の (共) 重合体、スチレン、核置換スチレン、例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン、 $\alpha$ -置換スチレン、例えば  $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルシクロヘキサン等の炭素環含有ビニルの各単量体の (共) 重合体等が挙げられる。

本発明に用いる樹脂として特に好ましいのは、ポリビニルベンジルエーテル化合物である。ポリビニルベンジルエーテル化合物としては、第 3 図に示す式 (1) で表されるものが好ましい。

式 (1) 中、 $R_1$  はメチル基またはエチル基を表す。 $R_2$  は水素原子または炭素数 1~10 の炭化水素基を表す。 $R_2$  で表される炭化水素基は、各々置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、等である。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。またアラルキル基としてはベンジル基等が、アリール基としてはフェニル基等が挙げられる。

$R_3$  は水素原子またはビニルベンジル基を表し、水素原子は式 (1) の化合物を合成する場合の出発化合物に由来するものであり、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60 : 40 ~ 0 : 100 が好ましく、より好ましくは 40 : 60 ~ 0 : 100 である。

式 (1) 中、 $n$  は 2~4 の数である。

なお、 $R_3$  の水素原子とビニルベンジル基とのモル比を上記範囲とすることにより、誘電体を得る際の硬化反応を十分に進行させることができ、また十分な

誘電特性を得ることができる。これに対し、 $R_3$ が水素原子である未反応物が多くなると硬化反応が十分に進行しなくなり、十分な誘電特性を得ることが困難となる。

先に示した式(1)で表される化合物の具体例を $R_1$ 等の組み合わせで第4図  
5 に示すが、これらに限定されるものではない。

式(1)で表される化合物は、式(1)において $R_3=H$ であるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを反応させることにより得られる。この詳細については、特開平9-31006号公報の記載を参照することができる。

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は単独で使用しても2種類以上  
10 を併用してもよい。また、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、そのみを樹脂材料として重合して用いてもよく、他のモノマーと共重合させて用いてもよく、さらには、他の樹脂と組み合わせて使用することができる。

共重合可能なモノマーとしては、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルベンジルエーテル、アリルフェノール、アリルオキシベンゼン、ジアリルフタレート、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、  
15 ビニルピロリドン等が挙げられる。これらのモノマーの配合割合は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して、2~50質量%程度である。

また、組み合わせて使用することが可能な樹脂としては、例えばビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアネート樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルベンジル化合物等の熱硬化性樹脂や、例えばポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアセタール、ジシクロペンタジエン系樹脂等の熱可塑性樹脂がある。その配合割合は、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物に対して5~90質量%程度である。とりわけ好ましいのは、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアネート樹脂、エポキシ樹脂  
25 およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物自体、あるいはこの化合物と他のモノマーまたは熱硬化性樹脂とを含有してなる硬化性樹脂組成物の重合およ

び硬化は、公知の方法で行うことができる。硬化は、硬化剤の存在下または不存在下のいずれでも可能である。硬化剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 $t$ -ブチルパーベンゾエート等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。使用量は、  
5 ポリビニルベンジルエーテル化合物 100 質量部に対して 10 質量部以下である。

硬化温度は、硬化剤の使用の有無および硬化剤の種類によっても異なるが、十分に硬化させるためには、20～250℃、好ましくは50～250℃とする。

10 また、硬化の調整のために、ハイドロキノン、ベンゾキノン、銅塩等を配合してもよい。

本発明における樹脂には、補強材を添加することができる。補強材は機械的強度や寸法安定性を向上させる上で有効であり、回路用基板を作製するにあたっては、通常、所定量の補強材が樹脂に添加される。

15 補強材としては、繊維状または板状あるいは粒状等の非繊維状の補強材を挙げることができる。繊維状の補強材としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、硼酸アルミニウム繊維、セラミック繊維、炭化珪素繊維、アスベスト繊維、石膏繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、スチール繊維、金属繊維、ホウ酸マグネシウムウイスカまたはその繊維、チタン酸カリウムウイスカまたはその繊維、  
20 酸化亜鉛ウイスカ、ボロンウイスカ繊維等の無機繊維および炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、アラミド繊維、ポリイミド繊維等が挙げられる。繊維状の補強材を用いる場合には、特開2001-187831号公報等に記載の、いわゆる含浸方法を採用することができる。要するに、誘電体セラミックス粉末と樹脂とがスラリー状に調整された塗工槽に、シート状に成形した繊維状の補強材  
25 を浸漬すればよい。

また、非繊維状の補強材としては、ワラステナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケート、パイロフィライト、モンモリロナイト等の珪酸塩、二硫化モリブデン、アルミ

ナ、塩化珪素、酸化ジルコニウム、酸化鉄、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の硫酸塩、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、ガラスビーズ、ガラスマイクロパールン、ガラスフレーク、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカ等の針状、板状、あるいは粒状の補強材等が挙げられ、これらは中空であってもよい。非繊維状の補強材を用いる場合には、樹脂に添加すればよい。

これらの補強材は、1種だけ用いてもよく、2種類以上併用してもよい。また必要に応じてシラン系ならびにチタン系カップリング剤で予備処理して使用することができる。特に好ましい補強材は、ガラス繊維である。ガラス繊維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いられるものなら特に限定はなく、例えば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、チョップドストランドマット、連続長繊維マット、織物、編物等の布帛状ガラス、ミルドファイバー等から選択して用いることができる。

複合誘電体材料中の補強材の含有量は、10～30wt%の範囲であることが好ましい。より好ましい補強材の含有量は15～25wt%である。

本発明の複合誘電体材料は以下のような製造方法に従うことが好ましい。

まず、上述の方法に従い、粒子形が球状であり（または比表面積が $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下）、かつMn酸化物等を含有する誘電体セラミックス粉末を得る。そして、粒子形が球状である誘電体セラミックス粉末（または比表面積が $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の誘電体セラミックス粉末）と樹脂を所定量ずつ調合して混合する。なお、混合は、例えば、乾式混合によっても行えるが、ボールミル、攪拌機等でトルエン、キシレン等の有機溶剤中で十分に混合するのが望ましい。

このスラリーを90～120℃で乾燥し、誘電体セラミックス粉末と樹脂との固まりを得る。この固まりを粉碎して誘電体セラミックス粉末と樹脂の混合粉末を得る。スラリーから混合粉末にする方法は、スプレー・ドライヤ等の顆粒製造装置を用いることが望ましい。

混合粉末の平均粒径は50～1000 $\mu\text{m}$ 程度とすればよい。

次に、この混合粉末を100～150℃で所望の形状にプレス成形し、この

成形物を100～200℃、30～900分硬化させる。この硬化に際しては、前述の補強材を存在させてもよい。

本発明の複合誘電体材料は、上述のように、誘電体セラミックス粉末を、ポリビニルベンジルエーテル化合物等の樹脂の重合ないし硬化前に混合することが好ましいが、重合ないし硬化後に混合してもよい。ただし、完全に硬化した  
5 後における誘電体セラミックス粉末の混合は望ましくない。

本発明の複合誘電体材料は、フィルムとして、あるいはバルク状や所定形状の成形体で、そしてフィルム状のラミネーションとして、など種々の形態で用いることができる。したがって高周波用の電子機器や電子部品（共振器、フィルタ、コンデンサ、インダクタ、アンテナ等）の各種基板、チップ部品としてのフィルタ（例えば多層基板であるCフィルタ）や共振器（例えばトリプレート型共振器）、あるいは誘電体共振器等の支持台、さらには各種基板ないし電子部品のハウジング（例えばアンテナ棒ハウジング）、ケーシング、あるいは電子部品やそのハウジングやケーシング等に用いることができる。基板としては従来のガラスエポキシ基板の代替品としての用途が期待され、具体的には部品搭載用オンボード基板、Cu張り積層板およびメタルベース／メタルコア基板等  
10 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1860 1861 1862 1863 1864 1865 1866 1867 1868 1869 1870 1871 1872 1873 1874 1875 1876 1877 1878 1879 1880 1881 1882 1883 1884 1885 1886 1887 1888 1889 1890 1891 1892 1893 1894 1895 1896 1897 1898 1899 1900 1901 1902 1903 1904 1905 1906 1907 1908 1909 1910 1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025 2026 2027 2028 2029 2030 2031 2032 2033 2034 2035 2036 2037 2038 2039 2040 2041 2042 2043 2044 2045 2046 2047 2048 2049 2050 2051 2052 2053 2054 2055 2056 2057 2058 2059 2060 2061 2062 2063 2064 2065 2066 2067 2068 2069 2070 2071 2072 2073 2074 2075 2076 2077 2078 2079 2080 2081 2082 2083 2084 2085 2086 2087 2088 2089 2090 2091 2092 2093 2094 2095 2096 2097 2098 2099 2100 2101 2102 2103 2104 2105 2106 2107 2108 2109 2110 2111 2112 2113 2114 2115 2116 2117 2118 2119 2120 2121 2122 2123 2124 2125 2126 2127 2128 2129 2130 2131 2132 2133 2134 2135 2136 2137 2138 2139 2140 2141 2142 2143 2144 2145 2146 2147 2148 2149 2150 2151 2152 2153 2154 2155 2156 2157 2158 2159 2160 2161 2162 2163 2164 2165 2166 2167 2168 2169 2170 2171 2172 2173 2174 2175 2176 2177 2178 2179 2180 2181 2182 2183 2184 2185 2186 2187 2188 2189 2190 2191 2192 2193 2194 2195 2196 2197 2198 2199 2200 2201 2202 2203 2204 2205 2206 2207 2208 2209 2210 2211 2212 2213 2214 2215 2216 2217 2218 2219 2220 2221 2222 2223 2224 2225 2226 2227 2228 2229 2230 2231 2232 2233 2234 2235 2236 2237 2238 2239 2240 2241 2242 2243 2244 2245 2246 2247 2248 2249 2250 2251 2252 2253 2254 2255 2256 2257 2258 2259 2260 2261 2262 2263 2264 2265 2266 2267 2268 2269 2270 2271 2272 2273 2274 2275 2276 2277 2278 2279 2280 2281 2282 2283 2284 2285 2286 2287 2288 2289 2290 2291 2292 2293 2294 2295 2296 2297 2298 2299 2300 2301 2302 2303 2304 2305 2306 2307 2308 2309 2310 2311 2312 2313 2314 2315 2316 2317 2318 2319 2320 2321 2322 2323 2324 2325 2326 2327 2328 2329 2330 2331 2332 2333 2334 2335 2336 2337 2338 2339 2340 2341 2342 2343 2344 2345 2346 2347 2348 2349 2350 2351 2352 2353 2354 2355 2356 2357 2358 2359 2360 2361 2362 2363 2364 2365 2366 2367 2368 2369 2370 2371 2372 2373 2374 2375 2376 2377 2378 2379 2380 2381 2382 2383 2384 2385 2386 2387 2388 2389 2390 2391 2392 2393 2394 2395 2396 2397 2398 2399 2400 2401 2402 2403 2404 2405 2406 2407 2408 2409 2410 2411 2412 2413 2414 2415 2416 2417 2418 2419 2420 2421 2422 2423 2424 2425 2426 2427 2428 2429 2430 2431 2432 2433 2434 2435 2436 2437 2438 2439 2440 2441 2442 2443 2444 2445 2446 2447 2448 2449 2450 2451 2452 2453 2454 2455 2456 2457 2458 2459 2460 2461 2462 2463 2464 2465 2466 2467 2468 2469 2470 2471 2472 2473 2474 2475 2476 2477 2478 2479 2480 2481 2482 2483 2484 2485 2486 2487 2488 2489 2490 2491 2492 2493 2494 2495 2496 2497 2498 2499 2500 2501 2502 2503 2504 2505 2506 2507 2508 2509 2510 2511 2512 2513 2514 2515 2516 2517 2518 2519 2520 2521 2522 2523 2524 2525 2526 2527 2528 2529 2530 2531 2532 2533 2534 2535 2536 2537 2538 2539 2540 2541 2542 2543 2544 2545 2546 2547 2548 2549 2550 2551 2552 2553 2554 2555 2556 2557 2558 2559 2560 2561 2562 2563 2564 2565 2566 2567 2568 2569 2570 2571 2572 2573 2574 2575 2576 2577 2578 2579 2580 2581 2582 2583 2584 2585 2586 2587 2588 2589 2590 2591 2592 2593 2594 2595 2596 2597 2598 2

高い誘電特性を維持しつつ、 $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 以上の電気抵抗率を有することができる。

(実施例)

- 5 次に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

[第1実施例]

誘電体セラミックス粉末に対する好ましい添加剤を検討するために行った実験を、第1実施例として示す。

(第1実施例)

- 10 出発原料粉末として、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ および $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 粉末を総量で1.5 kg用意し、純水中で混合して、濃度60%のスラリーを作製した。これに分散剤（製品名：東亜合成社製 A-30SL（10%溶液））をスラリー2.5 kgに対して30 cc添加して、ボールミルを用いて回転数85 rpmで16時間混合した。次いで、この混合材料を24時間乾燥した後、空気中で12
- 15 25℃、2時間仮焼して誘電体セラミックス材料を得た。この誘電体セラミックス材料を水を用いて濃度60%のスラリーとし、ボールミルで平均粒径0.4～1.5 μmになるように微粉碎した。そして、これを乾燥して誘電体セラミックス粉末を得た。この粉末に添加剤として $\text{MnCO}_3$ を0.025～0.2 wt%添加するとともに、水を加え、濃度60%のスラリーを作製した。さら
- 20 にスラリー3.1 kgに対してPVA（ポリビニルアルコール）溶液（製品名：クラレ社製 PVA205C（15%溶液））を200 ccおよび上記した分散剤40 ccを添加して、ボールミルを用いて回転数85 rpmで15時間混合し、スラリーを作製した。このスラリーをスプレー・ドライヤを用いて噴霧造粒して顆粒粉末を作製した。次いで、上述した方法を適用して、球状の誘電体
- 25 セラミックス粉末を作製した。なお、スプレー・ドライヤおよびバーナ炉の設定、アニール、解砕の条件は以下の通りとした。最終的に得られた粉末の平均粒径は3.8～4.9 μmであり、粉末を構成する粒子の球状度は0.85～0.92に達していた。また、球状の誘電体セラミックス粉末の組成を分析し



たところ、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ および $\text{MnO}$ が含有されていることが確認された。

<スプレー・ドライヤの設定>

入口温度：180℃

- 5 スラリー供給量：50 g/min (スラリー濃度60%)

<バーナ炉の設定>

$\text{O}_2$ 量：25 L/min

$\text{N}_2$ 量：20 L/min (顆粒移送用)

LPG量：5 L/min

- 10 <アニールの条件>

第1実施例、比較例1～4：大気中で、1000℃、4時間焼成した。

<解砕の条件>

回転数120 rpmで4時間解砕した。

(比較例1)

- 15 添加剤として、 $\text{MnCO}_3$ に代えて $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を添加した以外は、第1実施例と同様の条件で球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。

(比較例2)

添加剤として、 $\text{MnCO}_3$ に代えて $\text{SiO}_2$ を添加した以外は、第1実施例と同様の条件で球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。

- 20 (比較例3)

添加剤として、 $\text{MnCO}_3$ に代えて $\text{CaCO}_3$ を添加した以外は、第1実施例と同様の条件で球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。

(比較例4)

- 25 添加剤を添加しなかった以外は、第1実施例と同様の条件で球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。

次いで、第1実施例、比較例1～4で作製した球状粉末にそれぞれ樹脂を混合し、5種類の複合誘電体材料を得た。なお、複合誘電体材料における誘電体セラミックス粉末の含有量は、それぞれ50vol%とし、樹脂としては第3

図の式（１）に示したポリビニルベンジルエーテル化合物を用いた。

5 種類の複合誘電体材料それぞれについて、誘電率  $\epsilon$ （2 GHz）を空洞共振器法（摂動法）により測定した（ヒューレットパッカード（株）製 スカラーシンセサイザースウィーパー 83620A、ネットワークアナライザー 87557C を使用）。さらには、Q 値を求めた。その結果を第 5 図に示す。また、ヒューレットパッカード（株）製 ウルトラハイレジスタンスメーター アドバンテスト R8340A を用いて、電気抵抗率を測定した。その結果についても第 5 図に示す。

第 5 図を見ると、添加剤なしの比較例 4 よりも、添加剤ありの第 1 実施例、  
10 比較例 1～3 の方が高い電気抵抗率を示すことがわかる。添加剤ありの第 1 実施例、比較例 1～3 のなかでは、添加剤として  $\text{MnCO}_3$  を添加した試料（第 1 実施例）が、添加量が 0.15 wt % と微量であるにも拘わらず、 $5.5 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$  という最も高い電気抵抗率を示していることが注目される。また、この試料（第 1 実施例）は、2 GHz における誘電率  $\epsilon$  が 10.71、Q 値が  
15 304 と、良好な誘電特性も示している。

一方、添加剤として  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を添加した試料（比較例 1）、 $\text{SiO}_2$  を添加した試料（比較例 2）および  $\text{CaCO}_3$  を添加した試料（比較例 3）は、添加剤なしの比較例 4 より高い電気抵抗率を示したが、その値は  $2.0 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$  ～  $4.5 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$  と、不十分な値にとどまった。また、添加剤として  
20  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を添加した試料（比較例 1）および  $\text{CaCO}_3$  を添加した試料（比較例 3）については、Q 値がそれぞれ 290、270 と、300 以下という低い値を示した。

以上の結果から、添加剤として  $\text{MnCO}_3$  を添加することにより、優れた誘電特性および電気抵抗率を示す複合誘電体材料が得られることがわかった。

25 上記の第 1 実施例、比較例 1～4 では、大気中で、1000℃、4 時間焼成するという条件でアニールを行った。次に、アニールの条件を以下のように設定して、誘電体セラミックス粉末を作製した例を、第 2 実施例、比較例 5～8 として示す。なお、アニールの条件を大気中で 1100℃、4 時間焼成とした以

外は、第2実施例は第1実施例と同様の手法で行われたものである。また、比較例5は比較例1と、比較例6は比較例2と、比較例7は比較例3と、比較例8は比較例4と、それぞれ対応しており、アニールの条件以外は、それぞれ対応する比較例と同様の手法で得られたものである。

- 5 第2実施例、比較例5～8で作製した球状粉末にそれぞれ樹脂を混合し、5種類の複合誘電体材料を得た。なお、複合誘電体材料における誘電体セラミックス粉末の含有量は、それぞれ50vol%とし、樹脂としては式(1)に示したポリビニルベンジルエーテル化合物を用いた。

- 10 5種類の複合誘電体材料それぞれについて、上述と同様の方法で誘電率 $\epsilon$ (2GHz)およびQ値を測定した。その結果を第6図に示す。また、電気抵抗率を上述と同様の方法で測定した。その結果についても第6図に示す。なお、比較の便宜のため、第6図には第1実施例、比較例1～4の誘電率 $\epsilon$ (2GHz)、Q値および電気抵抗率を示している。

- 15 第6図に示すように、添加剤として $\text{MnCO}_3$ を添加した試料(第2実施例)は、2GHzにおける誘電率 $\epsilon$ が12.10、Q値が355と、良好な誘電特性を示した。電気抵抗率については、 $9.9 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ と、アニール温度が1000℃の場合(第1実施例)よりも一層高い値を示した。

- 20 一方、添加剤として $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を添加した試料(比較例5)および $\text{CaCO}_3$ を添加した試料(比較例7)は、アニール温度が1000℃の場合(比較例1、比較例3)の場合よりも、それぞれ電気抵抗率が低下した。また、 $\text{SiO}_2$ を添加した試料(比較例6)については、アニール温度が1000℃の場合(比較例2)の場合よりも、電気抵抗率が増加したが、その値は $1.4 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ にとどまった。

- 25 以上の結果から、アニール温度を1100℃と設定した場合においても、添加剤として $\text{MnCO}_3$ が有効であることがわかった。添加剤として $\text{MnCO}_3$ を用いた場合には、2GHzにおいて12.0以上という高い誘電率 $\epsilon$ 、350以上というQ値を示すとともに、 $9.9 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ という良好な電気抵抗率を示す複合誘電体材料を得ることができる。

## 〔第2実験例〕

添加剤として $\text{MnCO}_3$ を用いる場合の、好ましい添加量を確認するために行った実験を、第2実験例として示す。

$\text{MnCO}_3$ の添加量を0.025wt%、0.05wt%、0.1wt%、0.15wt%、0.2wt%、0.3wt%、1.0wt%とした誘電体セラミックス粉末をそれぞれ作製した。そして、 $\text{MnCO}_3$ の添加のタイミングおよびアニールの条件を以下のように設定した以外は、第1実施例と同様の条件で複合誘電体材料を作製した。なお、誘電体セラミックス粉末の組成を分析したところ、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ および $\text{MnO}$ が含有されていることが確認された。

＜ $\text{MnCO}_3$ の添加のタイミング＞

混合・乾燥工程（ステップS103）で、添加した。

## ＜アニールの条件＞

大気中で、1100℃、4時間焼成した。

15

7種類の複合誘電体材料それぞれについて、電気抵抗率を上述と同様の方法で測定した。その結果を第7図に示す。なお、比較の便宜のために、 $\text{MnCO}_3$ を添加していない試料の電気抵抗率も第7図に併せて示す。

第7図に示すように、 $\text{MnCO}_3$ をわずか0.025wt%添加（焼成後の分析値における $\text{MnO}$ 量：0.015wt%）することで、抵抗率が $1.0 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ 未満から $1.0 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ まで向上した。

さらに、 $\text{MnCO}_3$ の添加量が0.05wt%（焼成後の分析値における $\text{MnO}$ 量：0.03wt%）、0.1wt%（焼成後の分析値における $\text{MnO}$ 量：0.06wt%）、0.15wt%（焼成後の分析値における $\text{MnO}$ 量：0.09wt%）、0.2wt%（焼成後の分析値における $\text{MnO}$ 量：0.12wt%）と増加するにつれて、電気抵抗率も増加した。 $\text{MnCO}_3$ の添加量が0.1wt%（焼成後の分析値における $\text{MnO}$ 量：0.06wt%）以上になると、電気抵抗率は $1.0 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ 以上という良好な値を示した。

25

以上の結果から、 $\text{MnCO}_3$ は電気抵抗率を向上させる上で有効な添加物であり、 $\text{MnCO}_3$ の添加量に比例して電気抵抗率が上昇することが確認された。また、焼成後の分析値における $\text{MnO}$ 量がわずかに0.015wt%である場合にも、添加の効果が顕著であった。よって、誘電体セラミックス粉末に占める

5  $\text{Mn}$ 酸化物の含有量が0.01wt%程度と微量である場合にも、 $\text{Mn}$ 酸化物による電気抵抗率の向上という効果を享受できると考えられる。なお、添加された $\text{MnCO}_3$ （分子量114.94）は他の原料粉末とともに熔融され球状化される工程で、 $\text{MnO}$ （分子量70.94）になる。よって、最終分析値での $\text{MnO}$ 量は、 $\text{MnCO}_3$ の添加量を1.62で割ることで算出することができる。

10 次に、 $\text{MnCO}_3$ の添加量を0.1wt%、0.3wt%、1.0wt%とした誘電体セラミックス粉末を用いた複合誘電体材料について、上述と同様の方法で誘電率 $\epsilon$ （2GHz）およびQ値を測定した。第8図（a）に誘電率 $\epsilon$ （2GHz）の測定結果を、第8図（b）にQ値の測定結果をそれぞれ示す。なお、比較の便宜のために、 $\text{MnCO}_3$ を添加していない試料の誘電率 $\epsilon$ （2GHz）

15 およびQ値も第8図（a）、第8図（b）に併せて示す。

まず、第8図（a）を見ると、 $\text{MnCO}_3$ の添加量が増加するにつれて、誘電率 $\epsilon$ は徐々に低下し、 $\text{MnCO}_3$ の添加量が1.0wt%（焼成後の分析値における $\text{MnO}$ 量：0.62wt%）になると、約11まで低下してしまう。よって、11.2以上、さらには約11.5の誘電率 $\epsilon$ を得るためには、 $\text{MnCO}_3$

20 の添加量を0.3wt%（焼成後の分析値における $\text{MnO}$ 量：0.19wt%）以下とすることが有効であると考えられる。

次に、第8図（b）を見ると、 $\text{MnCO}_3$ の添加量が増加するにつれて、Q値が徐々に低下し、 $\text{MnCO}_3$ の添加量が0.3wt%（焼成後の分析値における $\text{MnO}$ 量：0.19wt%）になると、 $\text{MnCO}_3$ 無添加の場合よりもQ値が約

25 1.5低下した。

以上の結果から、高い誘電率 $\epsilon$ およびQ値を兼備するには、 $\text{MnCO}_3$ の添加量を0.3wt%（焼成後の分析値における $\text{MnO}$ 量：0.19wt%）以下、さらには $\text{MnCO}_3$ の添加量を0.01～0.2wt%の範囲（焼成後の分析値

におけるMnO量：0.006～0.12wt%）とすることが有効であることがわかった。MnCO<sub>3</sub>の添加量を0.01～0.2wt%の範囲（焼成後の分析値におけるMnO量：0.006～0.12wt%）で設定することにより、11.2以上の誘電率εおよび345以上のQ値を得ることができる。

- 5      以上の結果から、高い誘電特性を維持しつつ、電気抵抗率を上昇させるには、MnCO<sub>3</sub>の添加量を0.3wt%以下、つまり最終分析でのMnO量が0.19wt%以下となるようにすることが好ましい。より望ましいMnO含有量は、0.12wt%以下（0を含まず）、さらに望ましいMnO含有量は0.01～0.1wt%である。
- 10      ここで、球状粉末を作製する際の、各工程における粒度分布の観察結果を第9図および第10図に示す。第9図（a）は第1図に示した仮焼成工程（ステップS105）後の仮焼粗粉碎粉末の粒度分布、第9図（b）は第1図に示した微粉碎工程（ステップS107）後の微粉碎粉末の粒度分布、第9図（c）は第1図に示した造粒・球状化工程（ステップS111）で作製されるスプレー
- 15      顆粒の粒度分布をそれぞれ示している。また、第10図（a）は第1図に示した造粒・球状化工程（ステップS111）で熔融された熔融粉末の粒度分布、第10図（b）は第1図に示した凝集解砕工程（ステップS115）後の解砕粉末の粒度分布をそれぞれ示している。なお、第9図、第10図中、「10%」は10%径を意味する。ここで、10%径とは、測定された粉末の全体積を1
- 20      00%として累積カーブを求めたとき、その累積カーブが10%となる点の粒径をいう。同様に第9図、第10図中、「50%」は50%径を、そして「100%」は100%径を意味し、その累積カーブがそれぞれ50%、100%となる点の粒径をいう。また、第9図、第10図中、「ピーク」は累積カーブのピーク値を示している。
- 25      第9図、第10図を見ると、仮焼粗粉碎粉末、微粉碎粉末、スプレー顆粒、熔融粉末、解砕粉末のいずれにおいても、MnCO<sub>3</sub>を添加していない場合の粒径と、MnCO<sub>3</sub>を0.20wt%添加した場合の粒径がほぼ一致していることがわかる。また、10%粒径、50%粒径、粒度分布のピーク値については、

$\text{MnCO}_3$ の添加量が増加してもほとんど変動していないことが確認された。

以上の結果から、 $\text{MnCO}_3$ を添加することによる粒度分布への影響はほとんどないといえる。

5  $\text{MnCO}_3$ を混合・乾燥工程（ステップS103）で添加した場合の特性について上述した。次に、第1実施例と同様に、微粉碎工程（ステップS107）で $\text{MnCO}_3$ を混合した場合の、 $\text{MnCO}_3$ の添加量に伴う誘電特性および電気抵抗率の変動を、第11図、第12図にそれぞれ示す。第11図は、アニールの条件を1100℃で4時間保持とした試料の特性を、第12図は、アニールの条件を1150℃で4時間保持とした試料の特性をそれぞれ示している。

10 第11図および第12図を見ると、アニールの温度が1100℃、1150℃のいずれの場合も、良好な誘電特性、具体的には2GHzという高周波帯域で10以上の誘電率 $\epsilon$ および300以上のQ値を示していることがわかる。

電気抵抗率についても、アニールの温度が1100℃、1150℃のいずれの場合においても、 $2.0 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ 以上という高い値を示した。上述した第7図では、 $\text{MnCO}_3$ の添加量に伴う電気抵抗率の変動に、ピークは観察されなかったが、第11図および第12図を見ると、 $\text{MnCO}_3$ の添加量が0.15wt%（最終分析値でのMnO量：0.09wt%）の場合に最も高い電気抵抗率を示していることがわかる。よって、微粉碎工程（ステップS107）で $\text{MnCO}_3$ を混合する場合には、誘電体セラミックス粉末におけるMnO含有量15 量が、0.05～0.25wt%、さらには0.01～0.02wt%となるように $\text{MnCO}_3$ を添加することが望ましいといえる。また、第11図に示した試料と、第12図に示した試料の特性を比較すると、第11図に示した試料の方が高い電気抵抗率を示していることから、MnOを含有させることで電気抵抗率を向上させるには、アニールの温度を1100℃とすることが有効である。

25 【第3実験例】

誘電体セラミックス粉末の比表面積と、抵抗率との関係を確認するために行った実験を、第3実験例として示す。

第13図に示す組成になるように原料粉末を配合し、17種類の誘電体セラ

ミックス粉末を作製した。次いで、各誘電体セラミックス粉末にそれぞれ樹脂を混合して、17種類の複合誘電体材料を得た。なお、第13図に示した試料No. 14、試料No. 17については、添加剤として $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を粉碎後にそれぞれ添加した。

- 5      こうして得られた複合誘電体材料の電気抵抗率を測定した。第14図に、比表面積と電気抵抗率の関係を示す。

第14図に示すように、焼成後に $\text{MnO}$ を含有しない試料（第14図中では「 $\text{Mn}$ 無し」）については比表面積が小さくなるにしたがって、電気抵抗率が減少する傾向がみられた。これに対し、焼成後に $\text{MnO}$ を含有する試料（第14  
10   図中では「 $\text{Mn}$ 有り」）については、比表面積に拘わらず、 $1.0 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ という高い電気抵抗率を示した。

したがって、比表面積が $1.2 \text{m}^2/\text{g}$ と小さい誘電体セラミックス粉末を用いて複合誘電体材料を作製する場合には、誘電体セラミックス粉末に $\text{MnO}$ を含有させることで、電気抵抗率の低下を抑制できることがわかった。

- 15    [第4実験例]

本発明の複合誘電体材料を用いて作製した基板の特性を確認するために行った実験を第4実験例として示す。

最終組成が16.596wt%の $\text{BaO}$ 、38.863wt%の $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、41.702wt%の $\text{TiO}_2$ 、2.751wt%の $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、0.088wt%  
20   の $\text{MnO}$ の組成になるように秤量した以外は、第1実験例と同様の手順で球状の誘電体セラミックス粉末を作製した。得られた粉末の平均粒径は $5 \mu\text{m}$ であった。

また、比較例として、上記した組成を有する誘電体材料をボールミルを用いて粉碎し、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の破碎粉末（誘電体セラミックス粉末）を得た。

- 25    次いで、球状粉末、破碎粉末にそれぞれ樹脂を混合し、複合誘電体材料を得た。なお、複合誘電体材料における誘電体セラミックス粉末の含有量は、球状粉末、破碎粉末ともに50vol%とし、樹脂としては式(1)に示したポリビニルベンジルエーテル化合物を用いた。



球状粉末を用いた複合誘電体材料（以下、サンプル１という）と破碎粉末を用いた複合誘電体材料（以下、サンプル２という）の流れ性を比較するために、ガラスエポキシ樹脂からなる基材にパターンを作製し、サンプル１、サンプル２を基材に被覆させて以下に示す条件で加圧成形し、基板を得た。

5 加圧成形条件：

圧力：40 kgf/cm<sup>2</sup>

温度：室温の状態から150℃まで昇温し、30分間保持した。その後、195℃まで昇温し、3時間保持した。

10 こうして作製した基板の断面を顕微鏡で観察した。その結果を第15図に模式的に示す。

第15図（a）に示すように、サンプル２を用いて作製した基板は、パターンエッジ近傍にボイドが確認された。これに対し、第15図（b）に示すように、サンプル１、つまり球状粉末を用いた場合には、パターンエッジ近傍においても球状粒子が入り込んでいることが確認された。以上の結果から、本発明  
15 に係る球状粉末を用いた複合誘電体材料は流れ性が良好であることがわかった。

次に、本発明の複合誘電体材料を用いて作製した基板について、誘電率 $\epsilon$ （2 GHz）を空洞共振器法（摂動法）により測定した（ヒューレットパッカード（株）製83260A、8757Cを使用）。さらには、Q値を求めた。その結果を第16図に示す。また、前述と同様の方法で基板の電気抵抗率を測定した。  
20 その結果についても第16図に示す。

第16図に示すように、本発明の複合誘電体材料を用いて作製した基板は、 $4.5 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ という高い電気抵抗率を示した。しかも、この基板は、11以上という誘電率 $\epsilon$ 、350以上というQ値を示し、良好な誘電特性を示した。

25

産業上の利用可能性

以上詳述したように、本発明によれば、高い誘電率 $\epsilon$ およびQ値、高い電気抵抗率を兼ね備えた複合誘電体材料を得ることができる。また、本発明によれ

ば、良好な誘電体特性と電気抵抗率を有し、成形性及び加工性に優れ、小型機器への対応が容易な複合誘電体材料およびこれを用いた基板を得ることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 樹脂材料と、当該樹脂材料と混合される略球形の誘電体セラミックス粉末とを備えた複合誘電体材料であって、

- 5 前記誘電体セラミックス粉末は $\text{BaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系(R:希土類元素、 $\text{R}_2\text{O}_3$ :希土類元素の酸化物)であり、かつ、

前記誘電体セラミックス粉末には、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物が含有されていることを特徴とする複合誘電体材料。

10

2. 樹脂材料と、当該樹脂材料と混合される誘電体セラミックス粉末とを備えた複合誘電体材料であって、

前記誘電体セラミックス粉末は $\text{BaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系(R:希土類元素、 $\text{R}_2\text{O}_3$ :希土類元素の酸化物)であり、かつその球状度が0.8~1であると

15 ともに、

前記誘電体セラミックス粉末には、4より小さい価数のイオンが少なくとも2以上の価数状態をもつ遷移金属元素の酸化物が含有されていることを特徴とする複合誘電体材料。

- 20 3. 前記遷移金属元素は、MnまたはCrであることを特徴とする請求項1または2に記載の複合誘電体材料。

4. 前記誘電体セラミックス粉末の球状度が0.85~1であることを特徴とする請求項1または2に記載の複合誘電体材料。

25

5. 前記誘電体セラミックス粉末の組成は $\text{BaO}$ :6.67~21.67mol%、 $\text{R}_2\text{O}_3$ :6.67~26.67mol%、 $\text{TiO}_2$ :61.66~76.66mol%であることを特徴とする請求項1または2に記載の複合誘電体材

料。

6. 樹脂材料と、当該樹脂材料と混合される誘電体セラミックス粉末とを備えた複合誘電体材料であって、

- 5 前記誘電体セラミックス粉末は、Mn酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物、Co酸化物、Ni酸化物およびCu酸化物のうち1種または2種以上を含有し、かつ比表面積が $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下（0を含まず）であることを特徴とする複合誘電体材料。

- 10 7. 前記誘電体セラミックス粉末は前記Mn酸化物を含有するとともに、前記複合誘電体材料中における前記Mn酸化物の含有量はMnO換算で0.12wt%以下（0を含まず）であることを特徴とする請求項6に記載の複合誘電体材料。

- 15 8. 前記誘電体セラミックス粉末は前記Mn酸化物を含有するとともに、前記複合誘電体材料中における前記Mn酸化物の含有量はMnO換算で0.01～0.1wt%であることを特徴とする請求項6に記載の複合誘電体材料。

- 20 9. 前記誘電体セラミックス粉末は、粒子の球状度が0.8～1であることを特徴とする請求項6に記載の複合誘電体材料。

10. 前記誘電体セラミックス粉末は、平均粒径が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1、2、6のいずれかに記載の複合誘電体材料。

- 25 11. 誘電率 $\epsilon$ が10以上（測定周波数：2GHz）、かつQ値が300以上（測定周波数：2GHz）であることを特徴とする請求項1、2、6のいずれかに記載の複合誘電体材料。

- 1 2. 前記複合誘電体材料の電気抵抗率は  $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$  以上であることを特徴とする請求項 1、2、6 のいずれかに記載の複合誘電体材料。
- 5 1 3. 前記樹脂材料と前記誘電体セラミックス粉末との合計を  $100 \text{ vol} \%$  としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が  $40 \text{ vol} \%$  以上  $70 \text{ vol} \%$  以下であることを特徴とする請求項 1、2、6 のいずれかに記載の複合誘電体材料。
- 10 1 4. 前記樹脂材料は、ポリビニルベンジルエーテル化合物であることを特徴とする請求項 1、2、6 のいずれかに記載の複合誘電体材料。
- 1 5. 樹脂材料と、誘電体セラミックス粉末との混合物からなる基板であって、  
前記誘電体セラミックス粉末は略球状であり、
- 15 前記樹脂材料と前記誘電体セラミックス粉末との合計を  $100 \text{ vol} \%$  としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が  $40 \text{ vol} \%$  以上  $70 \text{ vol} \%$  以下であるとともに、  
前記基板の電気抵抗率は  $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$  以上であることを特徴とする基板。
- 20 1 6. その表面に突起を有する基材と、当該突起が形成された前記基材を被覆する複合誘電体材料とからなる基板であって、  
前記複合誘電体材料は、  
樹脂材料と、
- 25 前記樹脂材料と混合される、Mn 酸化物を含有しかつ略球状である誘電体セラミックス粉末とを含むことを特徴とする基板。
- 1 7. 樹脂材料と、誘電体セラミックス粉末との混合物からなる基板であって、

前記誘電体セラミックス粉末は粒子の球状度が0.8～1であり、

前記樹脂材料と前記誘電体セラミックス粉末との合計を100vol%としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が40vol%以上70vol%以下であるとともに、

- 5 前記基板の電気抵抗率は $1.0 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 以上であることを特徴とする基板。

18. その表面に突起を有する基材と、当該突起が形成された前記基材を被覆する複合誘電体材料とからなる基板であって、

- 10 前記複合誘電体材料は、  
樹脂材料と、

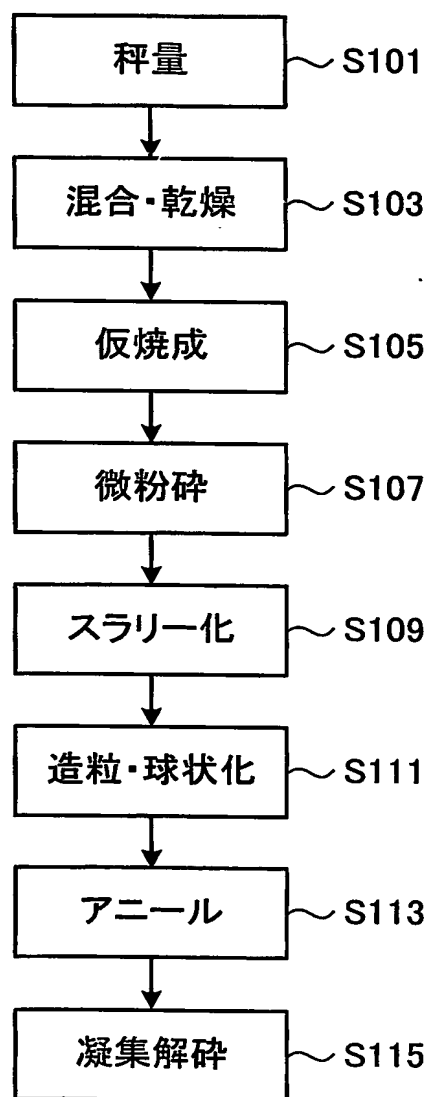
前記樹脂材料と混合される、Mn酸化物を含有しかつ粒子の球状度が0.8～1である誘電体セラミックス粉末とを含むことを特徴とする基板。

- 15 19. 誘電率 $\epsilon$ が10以上（測定周波数：2GHz）、かつQ値が300以上（測定周波数：2GHz）であることを特徴とする請求項15～18のいずれかに記載の基板。

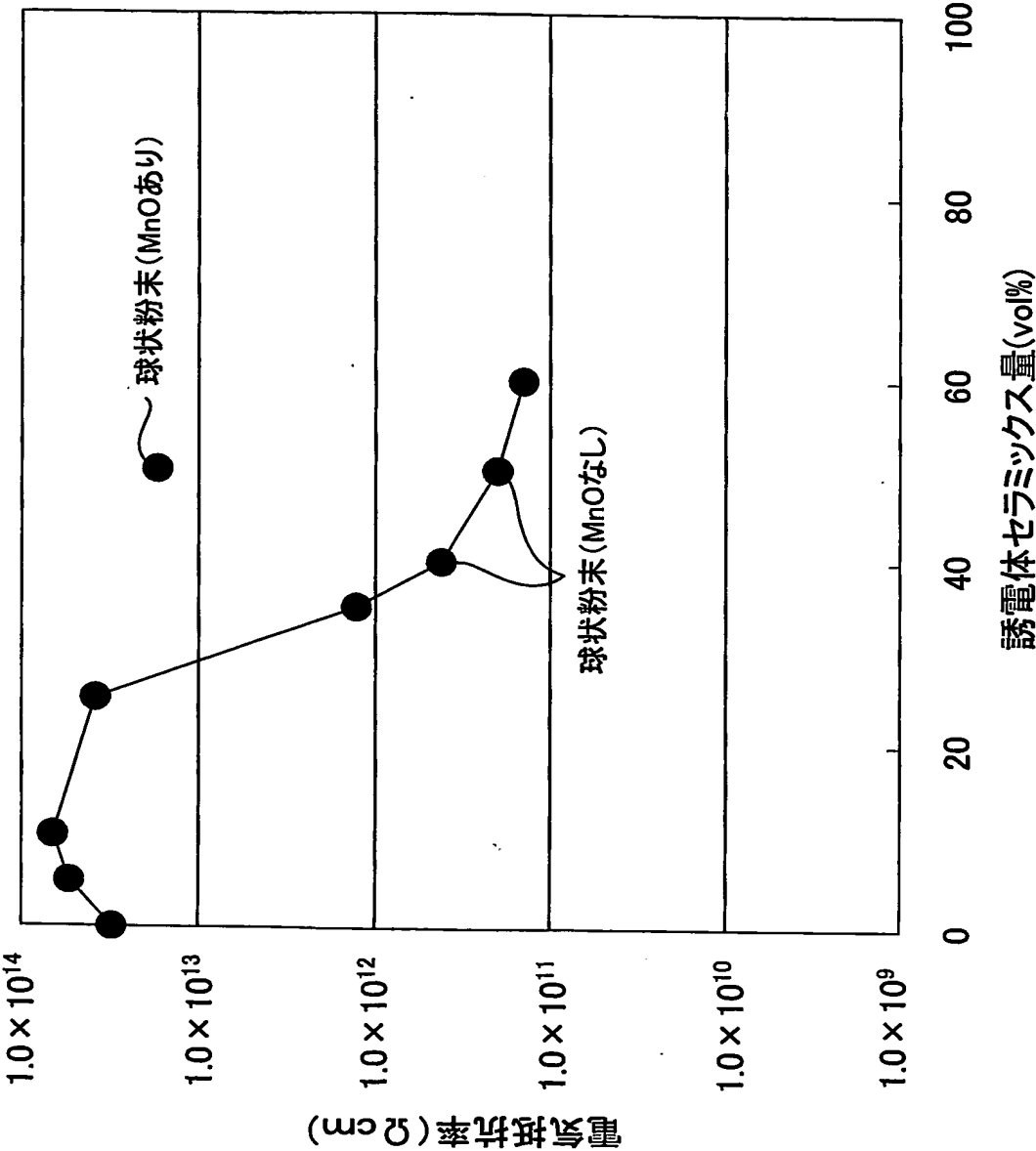
- 20 20. 前記基板は、電子部品用として用いられることを特徴とする請求項15～18のいずれかに記載の基板。

1/16

## 第1図



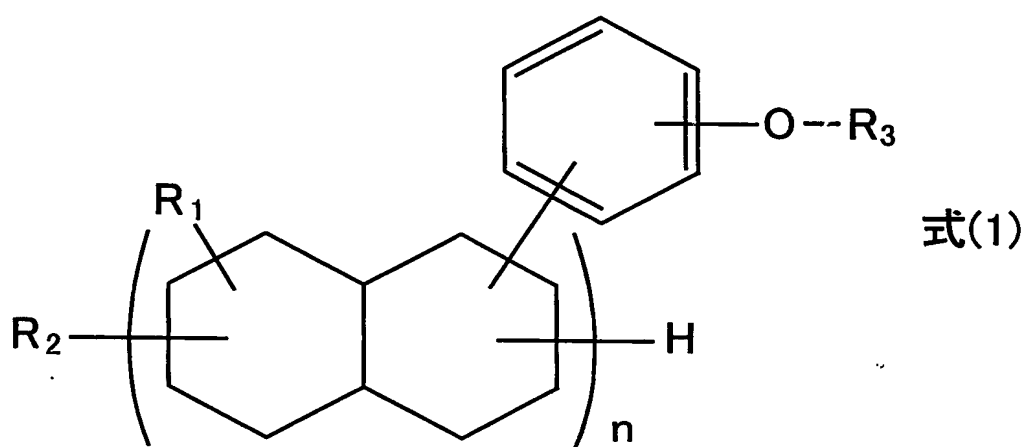
第2図





3/16

第3図



4/16

## 第4図

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> H:ビニルベンジル(モル比)	n
メチル	ベンジル	0:100	3
メチル	ベンジル	5:95	3
メチル	ベンジル	60:40	3
メチル	ベンジル	40:60	3
メチル	ベンジル	20:80	3

第5図

	添加剤	添加量 (wt%)	アニール (°C)	誘電特性(2GHz)		絶縁抵抗	備考
				ε	Q	電気抵抗率 (Ωcm)	
第1実施例	MnCO <sub>3</sub>	0.15	1000	10.71	304	$5.5 \times 10^{13}$	微粉砕した粉に添加・混合
比較例1	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	1000	14.43	290	$4.5 \times 10^{11}$	微粉砕した粉に添加・混合
比較例2	SiO <sub>2</sub>	1.0	1000	11.36	335	$2.9 \times 10^{11}$	微粉砕した粉に添加・混合
比較例3	CaCO <sub>3</sub>	1.0	1000	11.85	270	$2.0 \times 10^{11}$	微粉砕した粉に添加・混合
比較例4	なし	—	1000	9.33	312	$3.1 \times 10^{10}$	—

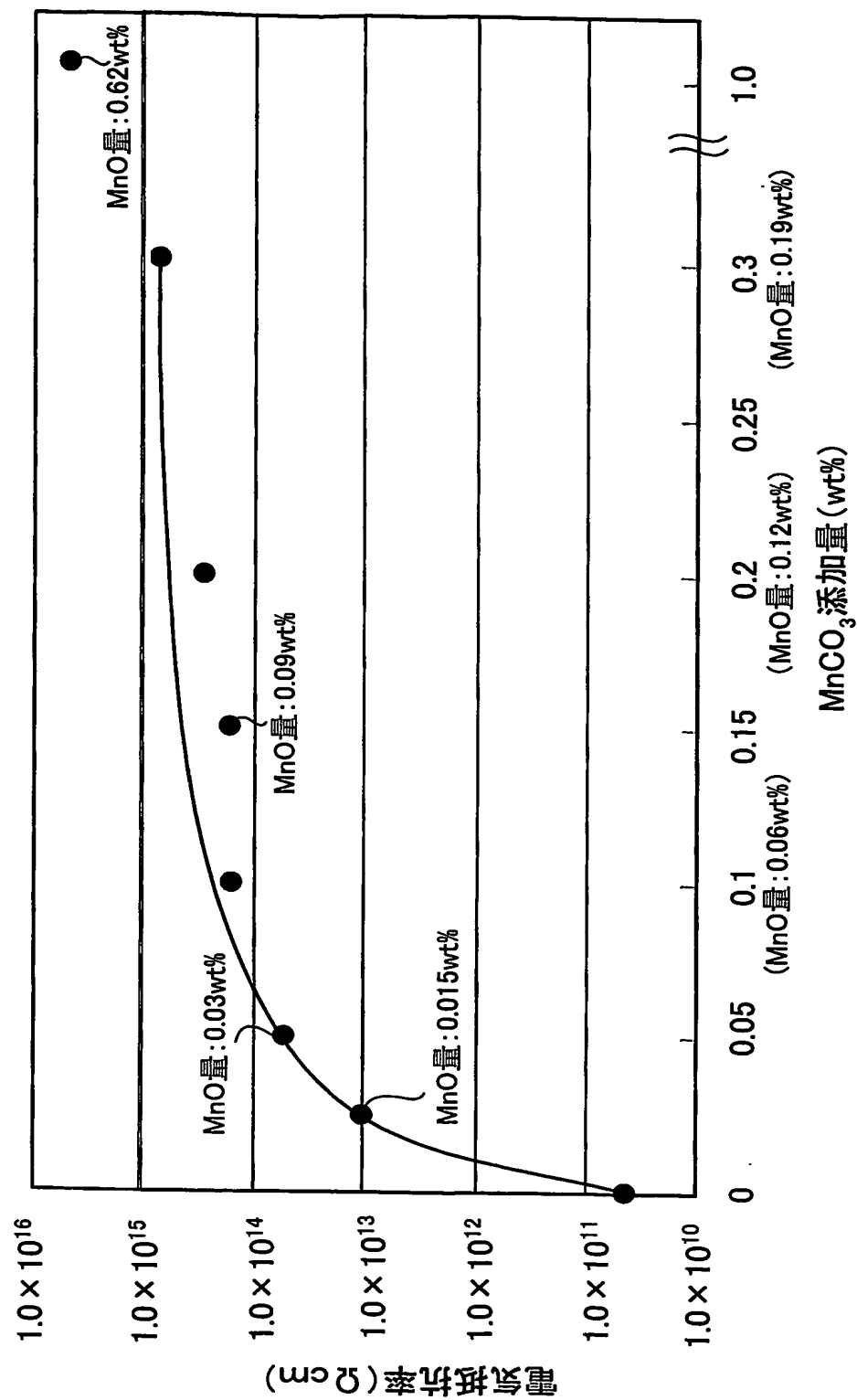
6/16

第6図

	添加剤	添加量 (wt%)	アニール (°C)	誘電特性(2GHz)		絶縁抵抗		備考
				$\epsilon$	Q	$\Omega \text{ cm}$	電気抵抗率 ( $\Omega \text{ cm}$ )	
第2実施例	MnCO <sub>3</sub>	0.15	1100	12.10	355	$9.9 \times 10^{13}$		微粉砕した粉に添加・混合
第1実施例	MnCO <sub>3</sub>	0.15	1000	10.71	304	$5.5 \times 10^{13}$		微粉砕した粉に添加・混合
比較例5	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	1100	13.17	368	$2.6 \times 10^{11}$		微粉砕した粉に添加・混合
比較例1	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	1000	14.43	290	$4.5 \times 10^{11}$		微粉砕した粉に添加・混合
比較例6	SiO <sub>2</sub>	1.0	1100	10.80	365	$1.4 \times 10^{12}$		微粉砕した粉に添加・混合
比較例2	SiO <sub>2</sub>	1.0	1000	11.36	335	$2.9 \times 10^{11}$		微粉砕した粉に添加・混合
比較例7	CaCO <sub>3</sub>	1.0	1100	11.92	310	$1.4 \times 10^{11}$		微粉砕した粉に添加・混合
比較例3	CaCO <sub>3</sub>	1.0	1000	11.85	270	$2.0 \times 10^{11}$		微粉砕した粉に添加・混合
比較例8	なし	-	1100	11.58	359	$2.6 \times 10^{10}$		-
比較例4	なし	-	1000	9.33	312	$3.1 \times 10^{10}$		-

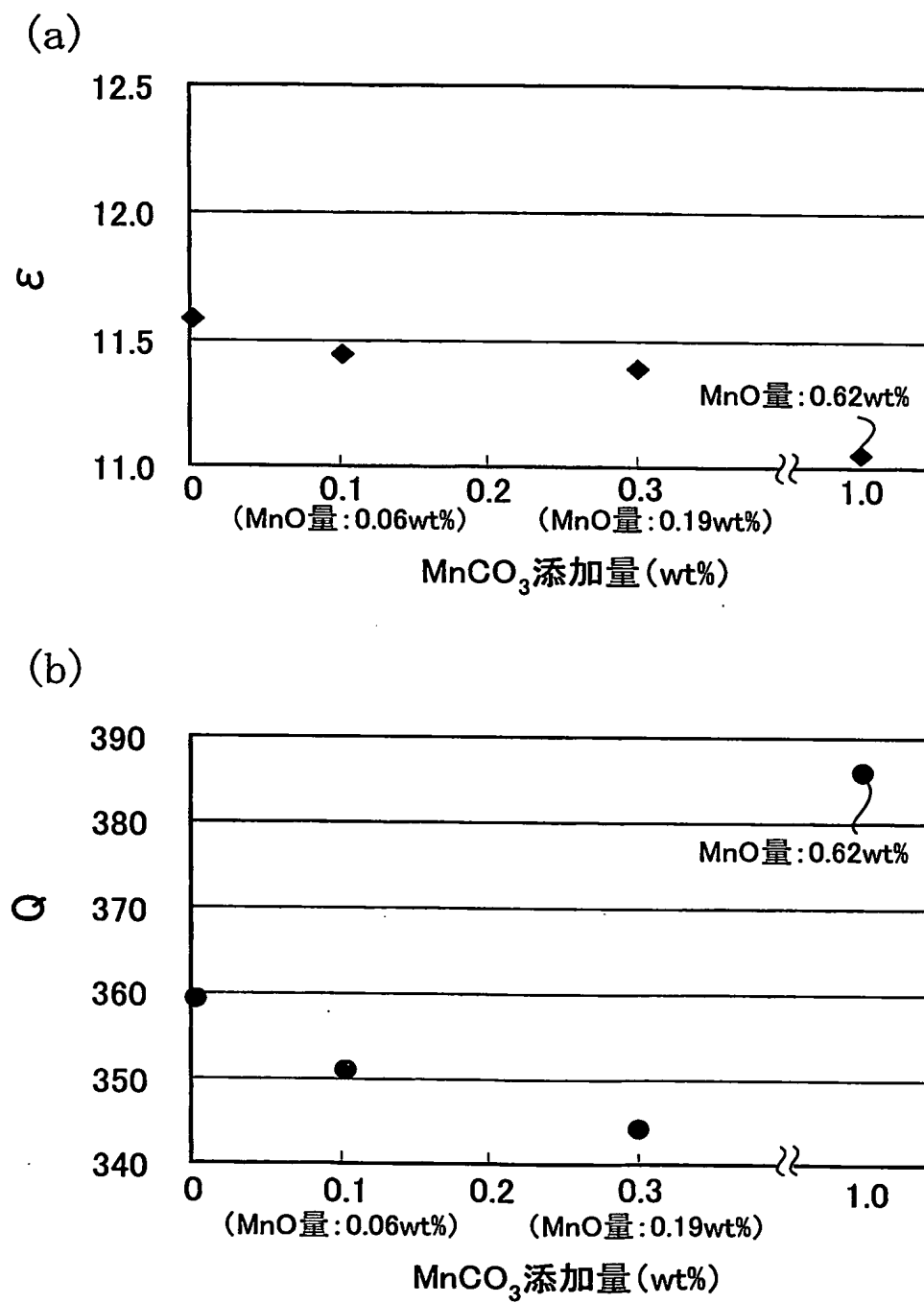
7/16

第7図



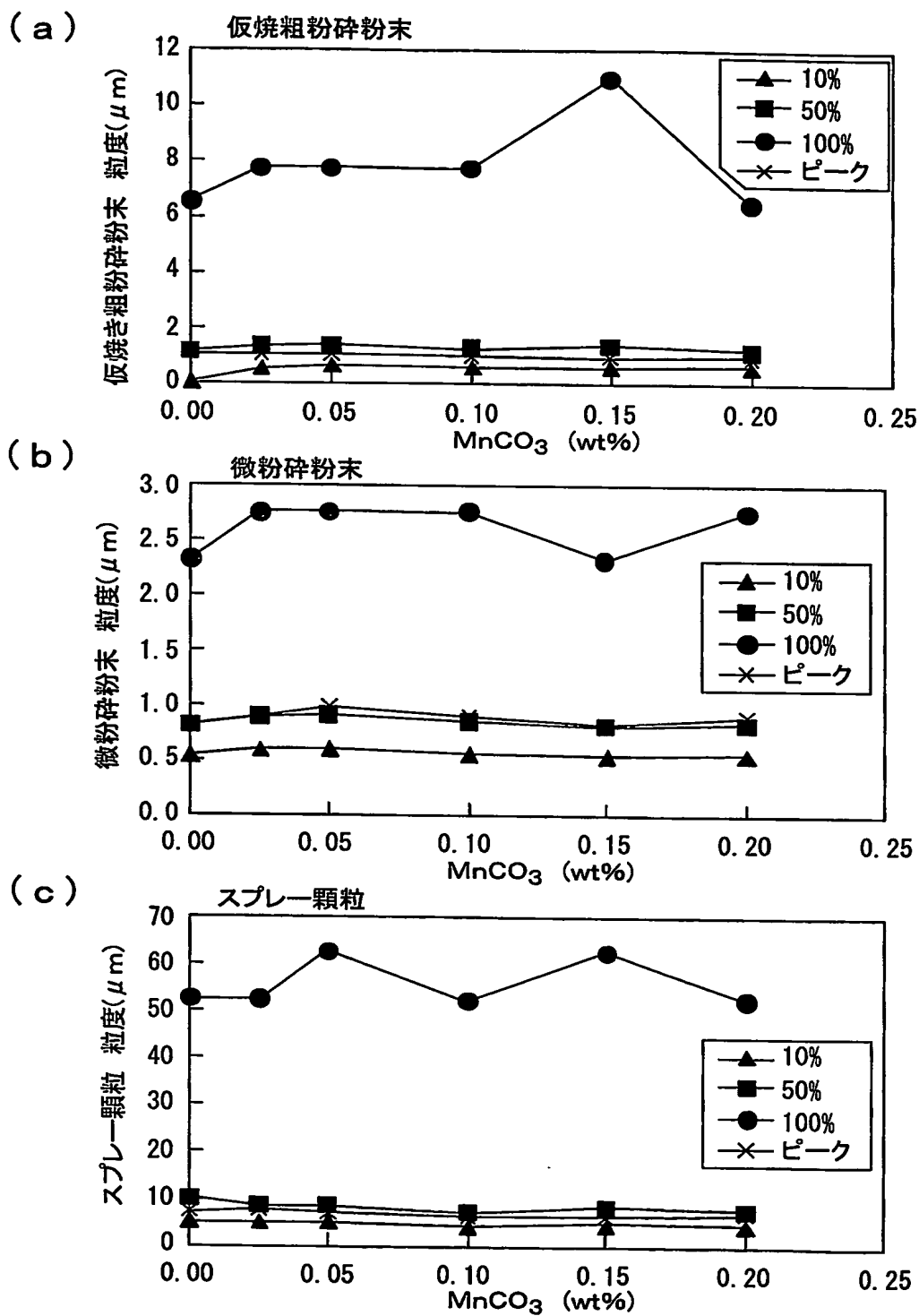
8/16

第8図



9/16

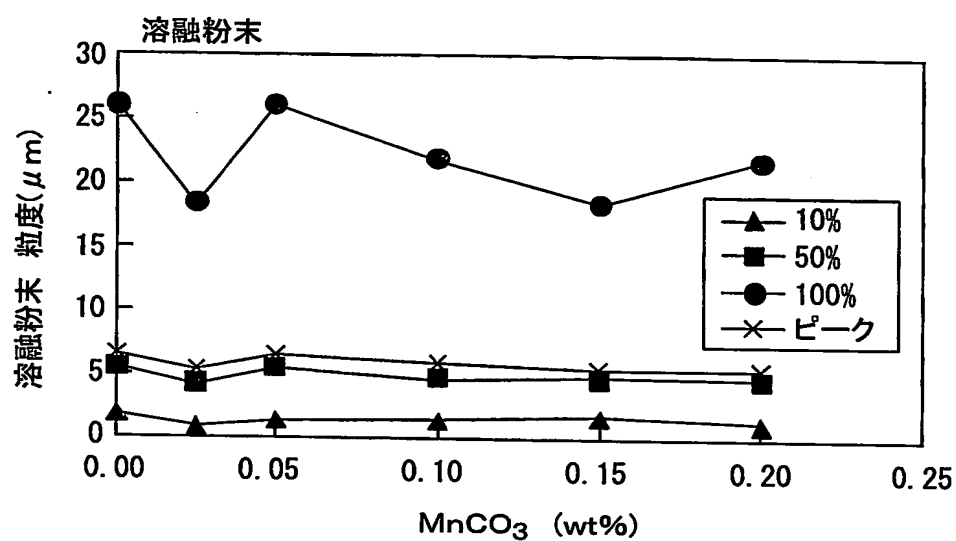
## 第9図



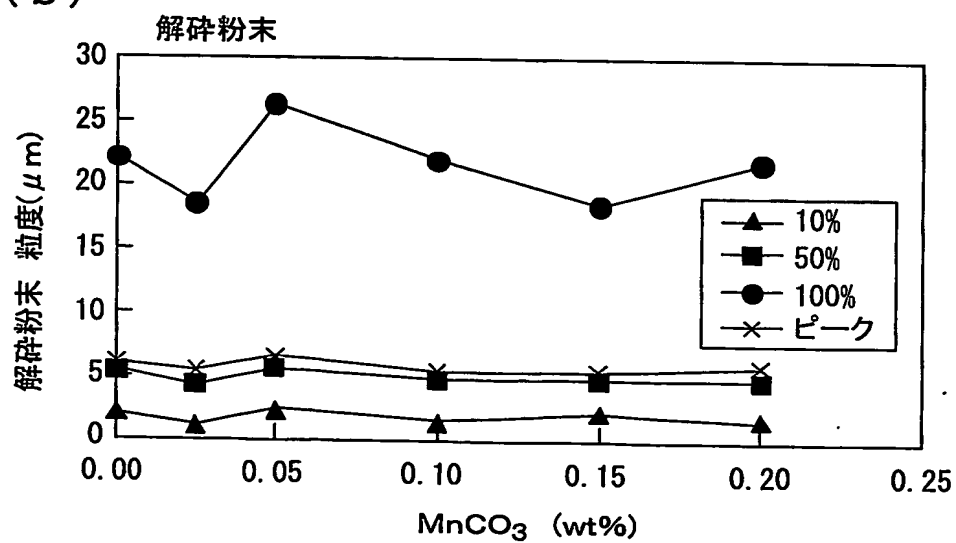
10/16

## 第10図

(a)



(b)





第 1 1 図

添加剤	添加量 (wt%)	アニール (°C)	誘電特性(2GHz)		絶縁抵抗	備考
			ε	Q	電気抵抗率 (Ω cm)	
MnCO <sub>3</sub>	0.05	1100	11.73	354	$2.7 \times 10^{13}$	微粉砕した粉に添加・混合
MnCO <sub>3</sub>	0.10	1100	11.44	351	$3.4 \times 10^{13}$	微粉砕した粉に添加・混合
MnCO <sub>3</sub>	0.15	1100	12.10	355	$9.9 \times 10^{13}$	微粉砕した粉に添加・混合
MnCO <sub>3</sub>	0.20	1100	11.47	352	$4.6 \times 10^{13}$	微粉砕した粉に添加・混合

第 1 2 図

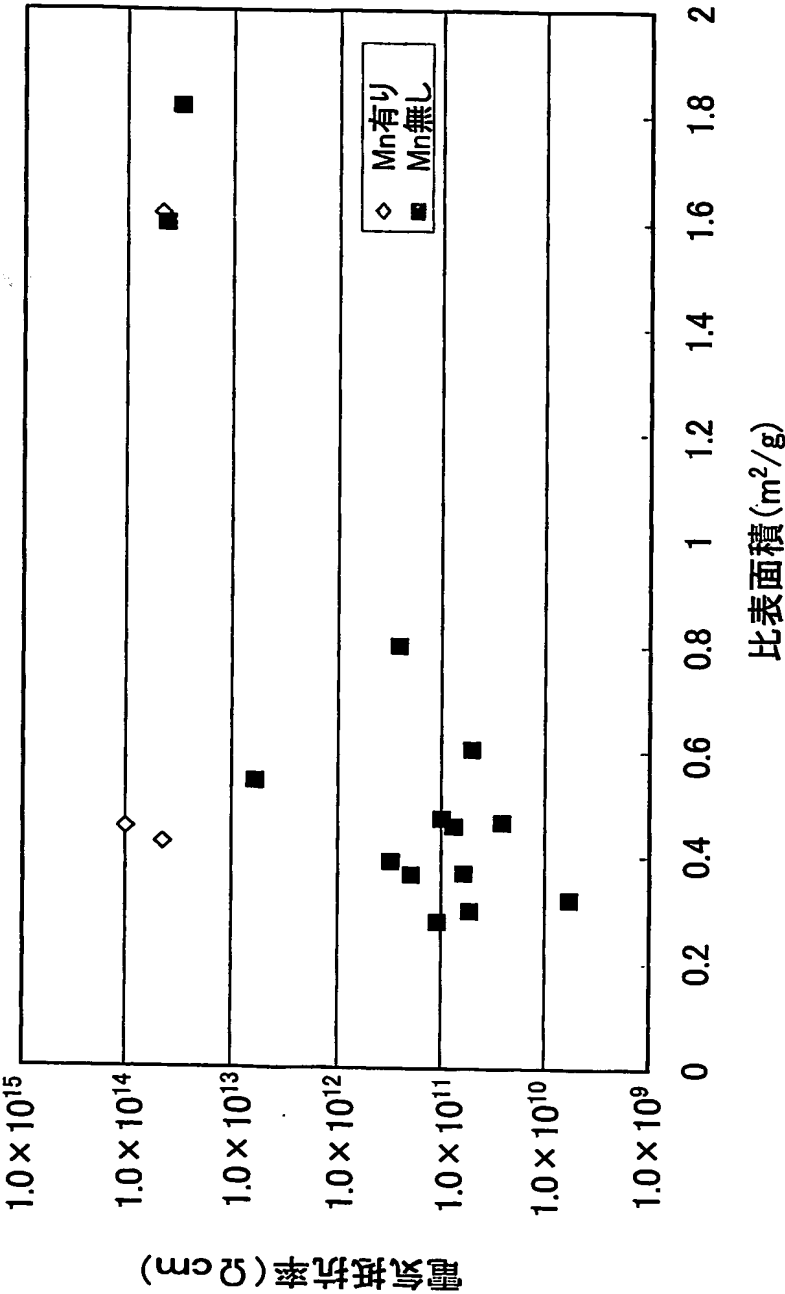
添加剤	添加量 (wt%)	アニール (°C)	誘電特性(2GHz)		絶縁抵抗 電気抵抗率 (Ω cm)	備考
			ε	Q		
MnCO <sub>3</sub>	0.05	1150	12.18	363	$2.6 \times 10^{13}$	微粉砕した粉に添加・混合
MnCO <sub>3</sub>	0.10	1150	12.07	359	$2.2 \times 10^{13}$	微粉砕した粉に添加・混合
MnCO <sub>3</sub>	0.15	1150	12.21	358	$3.3 \times 10^{13}$	微粉砕した粉に添加・混合
MnCO <sub>3</sub>	0.20	1150	11.64	347	$2.4 \times 10^{13}$	微粉砕した粉に添加・混合

13/16

## 第13図

	組成(wt%)				添加剤 (wt%)	粉末の 種類	球状度	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	電気抵抗率 (Ωcm)	備考
	BaO	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
1	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.97	0.459	7.7 × 10 <sup>10</sup>	最終組成にMnOなし
2	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.98	3.436	5.1 × 10 <sup>10</sup>	最終組成にMnOなし
3	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.85	2.688	1.0 × 10 <sup>11</sup>	最終組成にMnOなし
4	16.596	38.863	41.702	—	—	球状粉末	0.92	3.097	6.1 × 10 <sup>12</sup>	最終組成にMnOなし
5	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.88	1.824	5.8 × 10 <sup>9</sup>	最終組成にMnOなし
6	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.99	1.702	5.3 × 10 <sup>10</sup>	最終組成にMnOなし
7	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.92	2.097	6.1 × 10 <sup>10</sup>	最終組成にMnOなし
8	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.83	1.570	1.1 × 10 <sup>11</sup>	最終組成にMnOなし
9	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.81	2.235	3.1 × 10 <sup>11</sup>	最終組成にMnOなし
10	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.96	2.092	2.0 × 10 <sup>11</sup>	最終組成にMnOなし
11	18.932	41.188	39.88	—	—	破碎粉末	0.72	1.600	4.3 × 10 <sup>13</sup>	最終組成にMnOなし
12	18.932	41.188	39.88	—	—	破碎粉末	0.63	1.819	3.1 × 10 <sup>13</sup>	最終組成にMnOなし
13	18.932	41.188	39.88	—	—	球状粉末	0.94	0.465	2.6 × 10 <sup>10</sup>	最終組成にMnOなし
14	18.932	41.188	39.88	—	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.15	球状粉末	0.87	0.798	2.6 × 10 <sup>11</sup>	最終組成にMnOなし
15	16.596	38.863	41.702	2.751	—	破碎粉末	0.61	1.617	4.7 × 10 <sup>13</sup>	最終組成にMnOあり
16	16.596	38.863	41.702	2.751	—	球状粉末	0.83	0.426	4.5 × 10 <sup>13</sup>	最終組成にMnOあり
17	18.932	41.188	39.88	—	MnCO <sub>3</sub> 0.15	球状粉末	0.90	0.454	9.9 × 10 <sup>13</sup>	最終組成にMnOあり

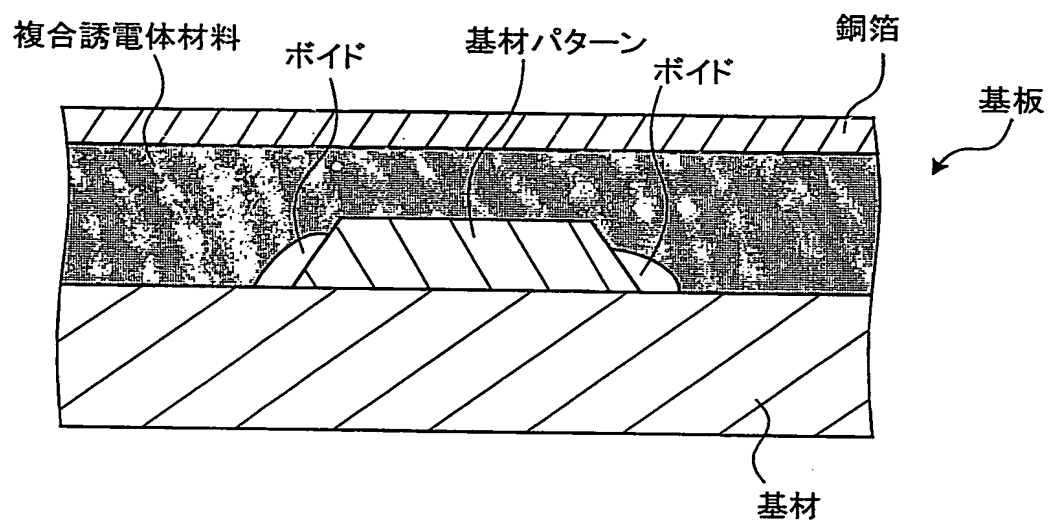
第14図



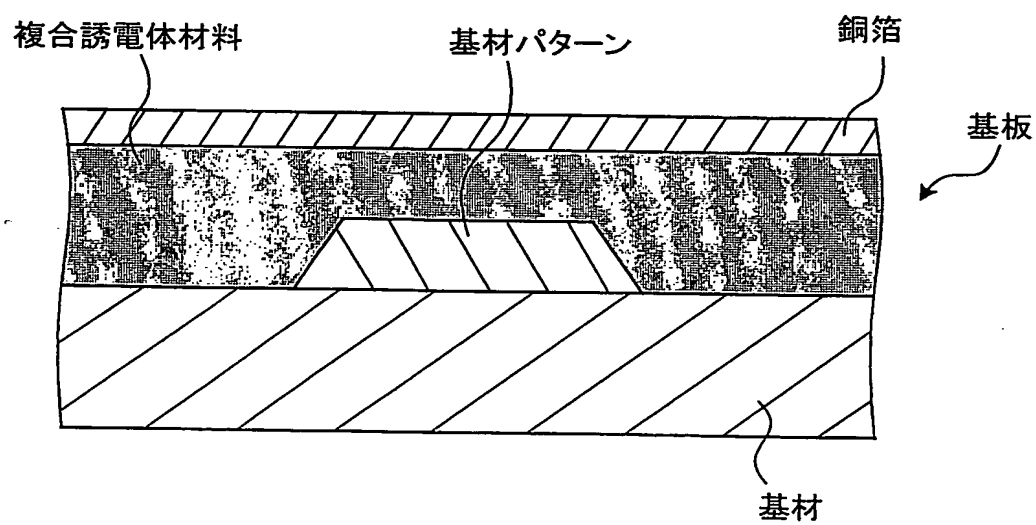
15/16

## 第15図

## (a) 破碎粉末



## (b) 球状粉末



第 1 6 図

アニール (°C)	誘電特性(2GHz)		絶縁抵抗	備考
	$\epsilon$	Q	電気抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )	
1000	11.76	359	$4.5 \times 10^{13}$	MnCO <sub>3</sub> は混合時に添加

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/17000

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L101/00, C08K3/22, H01B3/00, H01B3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L101/00-101/16, C08K3/22, H01B3/00-3/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 08-069712 A (Kyocera Corp.), 12 March, 1996 (12.03.96), Claims; Par. Nos. [0017], [0019] to [0020] (Family: none)	1-13, 15-20 14
X Y	EP 1262450 A1 (TDK Corp.), 04 December, 2002 (04.12.02), Claims; Par. Nos. [0060], [0062], [0066] & JP 2003-104790 A Claims; Par. Nos. [0028] to [0029], [0031], [0039]	1-13, 15-20 14
Y A	JP 09-031006 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 04 February, 1997 (04.02.97), Claims; Par. Nos. [0001], [0068] (Family: none)	14 1-13, 15-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 02 April, 2004 (02.04.04)	Date of mailing of the international search report 20 April, 2004 (20.04.04)
--	---

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/17000

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	EP 1113459 A2 (TDK Corp.), 04 July, 2001 (04.07.01), Claims; Par. Nos. [0037] to [0038] & JP 2001-187831 A Claims	14 1-13, 15-20
P, A	JP 2003-213146 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 05-234420 A (TDK Corp.), 10 September, 1993 (10.09.93), Claims (Family: none)	1-20



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/17000

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Since a composite dielectric material in claim 1 is disclosed in JP 08-069712 A and EP 1262450 A1, it is not clearly novel.

Therefore, since the composite dielectric material makes no contribution over the prior art, it is not a special technical feature.

Consequently, since there exists no special technical feature common to all the claims, claims 1-20 do not clearly fulfill the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L101/00、C08K 3/22、H01B 3/00、H01B 3/12

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L101/00-101/16、C08K 3/22、  
H01B 3/00-3/56

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 08-069712 A (京セラ株式会社) 1996. 0 3. 12 特許請求の範囲、【0017】、【0019】-【00 20】 (ファミリーなし)	1-13、15-20 14
X Y	EP 1262450 A1 (TDK Corporatio n) 2002. 12. 04 claims、【0060】、【00 62】、【0066】 & JP 2003-104790 A 特許請求の範囲、【0028】-【0029】、【0031】、 【0039】	1-13、15-20 14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

4 J 2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 09-031006 A (昭和高分子株式会社) 1997. 02.04 特許請求の範囲、【0001】、【0068】 (ファミリリーなし)	14 1-13、15-20
Y A	EP 1113459 A2 (TDK Corporation) 2001.07.04 claims、【0037】-【0038】 & JP 2001-187831 A 特許請求の範囲	14 1-13、15-20
PA	JP 2003-213146 A (古川電気工業株式会社) 2003.07.30 特許請求の範囲 (ファミリリーなし)	1-20
A	JP 05-234420 A (ティーディーケイ株式会社) 1993.09.10 特許請求の範囲 (ファミリリーなし)	1-20

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1記載の複合誘電体材料は、JP 08-069712 AおよびEP 12 62450 A1に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。  
よって、該複合誘電体材料は先行技術の域を出ないから、特別な技術的事項ではない。  
そうしてみると、請求の範囲の全てに、共通の特別な技術的事項は存在しないから、請求の範囲1-20は、発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。